Über die Einwirkung der Parawolframate des Natriums, Kaliums und Ammoniums auf die entsprechenden normalen Vanadate.

Ein Beitrag zur Kenntnis
der Doppelsalze der Vanadinsäure und Wolframsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 5. August 1893

von

Ernst Löwy

aus Wien.

Opponenten:

Herr cand. phil. Eduard Marckwald.
Herr cand. phil. Paul Michaelis.
Herr cand. phil. Franz Westphal.

(Hamburg, Leopold Voss.)
1893.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

I. Einwirkung von Parawolframaten auf normale Vanadate..... 13

A. a. Einwirkung von Natriumparawolframat auf Natriumvanadat 13

1. Das Natriumdiwolframsesquivanadat 14

Verhalten desselben beim Erhitzen 16

Löslichkeit 20

Allgemeines über Verhalten gegen andere Salze..... 20

Verhalten gegen Alkali 21

„ „ Säuren..... 21

2. Das weifse Produkt 22

Verhalten desselben beim Umkrystallisieren..... 23

Synthese desselben..... 25

3. Die Mutterlauge..... 26

Umsetzung derselben mit Chlorkalium..... 27

A. b. Umsetzung des Natriumdiwolframsesquivanadats mit Chlorbaryum . 28

A. c. Verhalten desselben gegen Silbernitrat..... 30

A. d. „ „ „ Chlorcalcium 33

A. e. „ „ „ Chlorkalium..... 34

Rhomboëdrische Krystalle 34

Nadeln..... 35

B. Einwirkung von Kaliumparawolframat auf Kaliumvanadat 36

Umsetzung mit Chlornatrium..... 37

C. Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf Ammoniumvanadat . 38

IIa. Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Natriumwolframat 41

Umsetzung der Mutterlauge mit Chlorkalium 42

„ mit Chlorammonium 43

b. Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Kali-Natronwolframat 43

Schlufs 44

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0171

Die erste Angabe über eine Verbindung, die Vanadinsäure und Wolframsäure enthält, findet sich bei Berzelius:[1] Er erwähnt ein durch Umsetzung von Ammoniumwolframat mit schwefelsaurem Vanadinoxyd entstehendes braungelbes, in Wasser leicht zu einer gelben Lösung oxydierbares „wolframsaures Vanadyloxyd".

Später (1868) beschreibt Rammelsberg[2] beim Versetzen eines wolframhaltigen Vanadates mit Essigsäure erhaltene Krystalle

$$(NH_4)_2O,\ WO_3,\ V_2O_5 + 6H_2O.$$

Gelegentlich seiner umfassenden Untersuchungen über komplexe Salze und Säuren beschäftigte sich Gibbs[3] auch mit hierher gehörenden Verbindungen: Aus Ammoniumparawolframat und Metavanadat erhielt er schlecht ausgebildete rotgelbe Krystalle

$$4(NH_4)_2O,\ 5WO_3,\ V_2O_5,\ 2H_2O + 11aq,$$

die Rosenheim[4] bei einer Wiederholung seines Versuches zusammengesetzt fand zu

$$7(NH_4)_2O,\ 14WO_3,\ 4V_2O_5 + 16aq.$$

Auch weitere Angaben von Gibbs konnten von demselben nicht bestätigt werden: So gelang es ihm nicht — was von besonderem Interesse ist — durch Oxydation der durch Kochen von Ammoniumparawolframat mit Vanadinsäure erhaltenen gelben Lösung mittelst Salpetersäure eine freie „Vanadinwolframsäure" zu gewinnen, während Gibbs auf diesem Wege zwei „komplexe" Säuren:

$$6H_2O,\ 10WO_3,\ V_2O_5 + 16aq$$
$$\text{und } 6H_2O,\ 18WO_3,\ V_2O_5 + 30aq$$

erhalten haben wollte.

Um die bei der Einwirkung von V_2O_5 auf Wolframate entstehenden Körper näher zu untersuchen, hat Rosenheim die löslichen Parawolframate des Kaliums, Natriums und Ammoniums mit der Säure gekocht.

---

[1] Berzelius, *Lehrb. d. Chem.* [1856] **3**, 1054.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1**, 161. — [3] *Amer. Chem. Journ.* **5**, 378.

[4] Rosenheim, Inaug.-Diss., Berlin 1888. *Ann.* **251**, 197.

Aus den hierbei entstehenden gelben Lösungen liefsen sich die leicht löslichen, schön krystallisierten, gelbroten Verbindungen

$$2R_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5 + xaq$$

isolieren, durch doppelte Umsetzung hieraus die schwer löslichen Körper

$$2BaO,\ 4WO_3,\ V_2O_5 + 11aq$$

und $2Ag_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5$

gewinnen, während ein sich gleichzeitig aus den Ausgangsmaterialien bildendes zweites Produkt nicht isoliert werden konnte.

Nur aus der mit Baryumchlorid umgesetzten Lösung, die durch Kochen des Natriumparawolframats mit Vanadinsäure entsteht, gelang es, purpurrote Krystalle eines zweiten Produktes

$$4BaO,\ 12WO_3,\ 4V_2O_5 + 41aq$$

darzustellen.

Die erhaltenen Verbindungen der ersten Reihe zeigten sämtlich einen Wassergehalt, der zu der allgemeinen Formel

$$8R_2O,\ 16WO_3,\ 4V_2O_5 + xaq$$

führte.

Rosenheim betrachtete sie als Salze einer komplexen Vanadinwolframsäure:

$$8H_2O,\ 16WO_3,\ 4V_2O_5 + xaq$$

und sprach als diese eine gummiartige Masse an, welche zurückbleibt, wenn man die durch Zersetzen eines Gemenges von 4 Mol. Baryumwolframat und 1 Mol. Baryumvanadat mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure entstehende Lösung langsam verdunsten läfst. —

In einer ausführlichen, nach den verschiedensten Richtungen hin unternommenen Untersuchung über Wolframvanadate zeigte nun Friedheim,[1] dafs in der sogenannten „freien Säure“ Rosenheims, welche die Reaktionen der Metawolframsäure zeigte, d. h. durch Salzsäure oder Schwefelsäure nicht unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt wird,[2] unmöglich die zu den das entgegengesetzte Verhalten zeigenden „Salzen“ gehörende freie „Säure“ vorliegen könne, dafs vielmehr in ihr ein Gemenge zu erblicken sei, und dafs jenen selbst nicht die Formel

$$8R_2O,\ 16WO_3,\ 4V_2O_5 = 4(2R_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5),$$

sondern

$$6R_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5 = 3(2R_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5)$$

zukomme.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1505. — [2] Ibid. 1529.

Der Weg, der zu dieser Erkenntnis führte,[1] wird näher zu erörtern sein:

Liegen in diesen Verbindungen nicht Salze komplexer Säuren vor, so hat man in ihnen Doppelsalze verschiedener, nicht analog konstituierter Säuren zu erblicken.

Die Annahme, dafs dem Analysenverhältnis entsprechend eine Zerlegung der Formel im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Metawolframat}}{2R_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5} = \underset{\text{norm. Vanad.}}{R_2O,\ 4WO_3} + R_2O,\ V_2O_5$$

möglich sei, ist unstatthaft, weil die Wolframsäure in der Verbindung durch Säuren fällbar ist,[2] was bei Metawolframaten nicht der Fall ist, und weil, was durch ausführliche Versuche dargethan wurde, eine Synthese der Verbindung aus metawolframsaurem Salz und normalem Vanadat unmöglich ist.[3]

Dagegen trägt die durch Verdreifachung sich ergebende Formel

$$6R_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5$$

dem Verhalten der Körper aufs beste Rechnung: In ihnen liegen Doppelsalze:

$$5R_2O,\ 12WO_3 + R_2O,\ 3V_2O_5$$

vor, also solche von den bekannten durch Säuren fällbaren Parawolframaten Laurents[4] mit gleichfalls bekannten Trivanadaten — man hat es also mit „Parawolframtrivanadaten“ zu thun — und diese Auffassung derselben findet die beste Stütze, wenn man die Bildungsweise näher ins Auge fafst:[5]

Vanadinsäure kann nicht anders als jede andere Säure auf ein Parawolframat einwirken. Wie z. B. Salzsäure dasselbe in Metawolframat unter Entziehung von Basis im Sinne der Gleichung

$$5R_2O,\ 12WO_3 + 4HCl = 3(R_2O,\ 4WO_3) + 4RCl$$

überführt, mufs auch jene wirken:

I $$5R_2O,\ 12WO_3 + 2V_2O_5 = 3(R_2O,\ 4WO_3) + 2(R_2O,\ V_2O_5).$$

Da aber das neutrale Vanadat durch die Einwirkung von Vanadinsäure in saures Vanadat übergeht:

II. $$2(R_2O,\ V_2O_5) + 4V_2O_5 = 2(R_2O,\ 3V_2O_5)$$

ist die Gelegenheit zur Entstehung des letzteren vorhanden, und dieses selbst kann sich mit dem unzersetzten Teile des Parawolframates verbinden nach der Gleichung

---

[1] Ibid. — [2] Ibid. 1511.

[3] Hierbei entstehen ganz andere Körper, auf welche weiter unten zurückgekommen werden wird.

[4] *Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 54. — [5] l. c. 1509.

III. $2(5R_2O, 12WO_3) + 2(R_2O, 3V_2O_5) = 2[(5R_2O, 12WO_3) + (R_2O, 3V_2O_5)]$.

Die Totalreaktion verläuft also wie folgt:

IV. $3(5R_2O, 12WO_3) + 6V_2O_5 = 2[(5R_2O, 12WO_3) + R_2O, 3V_2O_5] + R_2O, 4WO_3$,

d. h. neben dem Doppelsalz Parawolframtrivanadat mufs sich Metawolframat bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf Parawolframate bilden.

In der That gelang es auch Friedheim,[1] nachzuweisen, dafs in den zweiten bei der Reaktion entstehenden Produkten, die von Rosenheim nicht isoliert werden konnten, Doppelsalze von Metawolframaten mit Trivanadaten vorliegen. Sie haben die allgemeine Formel

$$3(R_2O, 4WO_3) + R_2O, 3V_2O_5,$$

sind intensiv purpurrot gefärbt, entstehen dadurch, dafs beim Konzentrieren der nach obiger Gleichung IV entstehenden Komponenten das Metawolframat etwas Parawolframtrivanadat unter Rückbildung des Parawolframates zersetzt und sind durch Salzsäure und Baryumchlorid nicht fällbar, kurz zeigen alle Reaktionen der Metawolframate!

Mit der Erkenntnis dieser Thatsachen war es Friedheim gelungen, zum ersten Male den Nachweis zu führen, dafs Verbindungen, die sozusagen durch die Bezeichnung „komplex“ mit dem Schleier des Aufsergewöhnlichen umkleidet wurden, sich dem längst als gesetzmäfsig Erkannten unterordnen. Giebt es doch, worauf er hinweist, nicht nur zahlreiche natürliche, sondern auch künstlich dargestellte Verbindungen, die als Doppelsalze zweier Säuren ungleicher Konstitution erscheinen, z. B. das Schweinfurter Grün: Arsenig-essigsaures Kupferoxyd, und entspricht doch der Weg der Herstellung des Parawolframtrivanadats vollständig demjenigen der Gewinnung des bekannten Marignacschen Jodatosulfats $KHSO_4 + KJO_3$, welches aus Jodat und Schwefelsäure unter Bildung von Trijodat entsteht.[2] — Auch erweist es sich möglich, die Parawolframtrivanadate durch direktes Zusammenbringen der Komponenten (Parawolframat und Trivanadat) zu gewinnen,[3] während, wie oben erwähnt, eine der einfachsten Formel

$$2R_2O, 4WO_3, V_2O_5$$

entsprechende Synthese aus den Körpern $R_2O, 4WO_3$ und R_2O, V_2O_5 der Auffassung als Doppelsalz von Metawolframat und normalem Vanadat entsprechend, nicht gelang.

---

[1] Ibid. 1516. — [2] s. Gmelin-Kraut 2, 1, 67. — [3] l. c. 1512.

Beim Zusammenbringen dieser beiden ungefärbten Verbindungen tritt eine intensive Rotfärbung der Lösung ein,[1] die darauf zurückzuführen ist, dafs dem Vanadat durch das Metawolframat Basis entzogen, jenes in rotgefärbtes saures Vanadat, dieses in weniger saures Wolframat übergeführt wird und somit etwa aus

$$3(R_2O,\ 4WO_3) \text{ und } 3(R_2O,\ V_2O_5)$$

werden könnte

$$5R_2O,\ 12WO_3 + R_2O,\ 3V_2O_5,$$

d. h. das Parawolframtrivanadat.

In der That bildet sich dasselbe hierbei, aber nur in verschwindendem Mafse: Vorwiegend entsteht eine andere, intensiv feuerrot gefärbte, viel besser, als jenes krystallisierende und in ihrem Verhalten gegen Metallsalze[2] davon scharf zu unterscheidende Verbindung[3]

$$5R_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 + 38aq,\ (R = Na),$$

die Friedheim als Doppelsalz

$$3(R_2O,\ 2WO_3) + (2R_2O,\ 3V_2O_5),$$

d. h. als Diwolframsesquivanadat betrachtet.

Die Entstehung unter den geschilderten Versuchsbedingungen ist ohne weiteres verständlich: Wenn dem Vanadat Basis entzogen wird und das Metawolframat diese aufnimmt, braucht dasselbe nicht nur in Parawolframat überzugehen:

$$3(R_2O,\ 4WO_3) + 2R_2O = 5R_2O,\ 12WO_3$$

sondern es kann auch nach der Gleichung

$$3(R_2O,\ 4WO_3) + 3R_2O = 6R_2O,\ 12WO_3 = 6(R_2O,\ 2WO_3)$$

Diwolframat entstehen, welches sich mit entstehendem Sesquivanadat zu dem neuen Doppelsalze vereinigt!

Friedheim hat des weiteren gezeigt,[4] dafs dieser Körper immer dann entsteht, wenn saures Wolframat und normales Vanadat aufeinander einwirken, und betont, dafs — er hat seine Versuche an den Natronsalzen durchgeführt — auch bei den Kali- und Ammonsalzen ähnliche Umsetzungen eintreten, die zu den mannigfachsten Produkten führen. —

Bei diesem Punkte der Untersuchungen setzt die vorliegende, auf Veranlassung des Privatdozenten Herrn Dr. C. Friedheim unternommene Arbeit ein: Der Verfasser war vor die Aufgabe

---

[1] Ibd. 1513.

[2] Die Parawolframtrivanadate werden z. B. durch $AgNO_3$ nicht, das hier entstehende Doppelsalz durch dasselbe sofort gefällt.

[3] Ibid. 1527. — [4] Ibid. 1528.

gestellt, die durch Umsetzung der Parawolframate des Natriums, Kaliums und Ammoniums — welche leichter zu erhalten sind, als die Metawolframate — mit den entsprechenden normalen Vanadaten entstehenden Körper zu isolieren, deren Verhalten zu beobachten, ihre gegenseitigen Beziehungen festzustellen und die schon vielfach auch bei Vanadaten beobachtete Erscheinung, dafs die Natur der Basis auf die Sättigungsstufe von Salzen wesentlich von Einflufs ist, auch in diesem Falle eingehend zu studieren.

Die in dem folgenden experimentellen Teile gegebenen theoretischen Erwägungen, deren Mitteilung zur Erläuterung der Versuche unerläfslich erscheint, verdanke ich der gütigen Unterstützung des Herrn Dr. Friedheim. —

I. Einwirkung von Parawolframaten auf normale Vanadate.

A. a. Natriumparawolframat und Natriumvanadat.

Friedheim erwähnt, dafs das Diwolframsesquivanadat am bequemsten aus Natriumparawolframat und überschüssigem normalen Vanadat erhalten werden kann. Es gelangte bei seinen Versuchen mehrfach umkrystallisiertes, aus normalem Natriumwolframat dargestelltes Parasalz zur Verwendung: Inzwischen hat Traube[1] einen vollständig übersehenen Molybdängehalt des natürlichen Calciumwolframats (Scheelit) entdeckt und darauf hingewiesen, dafs auch in den künstlich vielfach aus Scheelit hergestellten Wolframverbindungen Molybdän enthalten sei. Friedheim und Meyer[2] gaben darauf einen Weg zur Herstellung molybdänfreier Wolframate an,[3] der zur Gewinnung des bei den folgenden Versuchen benutzten Natriumparawolframates eingeschlagen wurde. Das Natriumvanadat wurde aus mehrfach umkrystallisiertem Ammoniumvanadat durch Kochen mit aus Natrium bereitetem Natronhydrat, Fällen der Lösung mit Alkohol und wiederholte Umkrystallisation gewonnen.

Die Einwirkung des normalen Vanadates auf Parawolframat mufs, wie erwähnt, derartig verlaufen, dafs dem ersteren Basis entzogen, jenem zugeführt wird: Entsteht hierbei Diwolframat, so hat man sich die Reaktion folgendermafsen vorzustellen:

$$\underbrace{5Na_2O,\ 12WO_3 + 28aq}_{3598} + \underbrace{7(Na_2O,\ V_2O_5)}_{2244,4} =$$

$$\underbrace{6Na_2O,\ 12WO_3 + 2(2Na_2O,\ 3V_2O_5)}_{2[3(Na_2O,\ 2WO_3) + 2Na_2O,\ 3V_2O_5]} + 2Na_2O,\ V_2O_5$$

Demgemäfs wurden 135 g Parawolframat in heifsem Wasser gelöst und auf dem siedenden Wasserbade mit 64.7 g Vanadat

---

[1] *Jahrb. f. Miner.*, Beil. B. 7, 232. — [2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 1, 76.

[3] Überführung des gereinigten Parawolframates in durch Säuren nicht fällbares Metawolframat durch Kochen mit Wolframsäure, Ausfällen des Molybdäns aus der mit Salzsäure versetzten Lösung desselben mittelst Schwefelwasserstoff; Oxydation des reduzierten Filtrates mit Bromwasser. Zurückführung in Parawolframat durch Neutralisation mit Alkali und Reinigung desselben durch wiederholte Umkrystallisation.

versetzt, wobei sich die Lösung intensiv rotgelb färbte und zwar in der Hitze stärker als in der Kälte. Die stark alkalisch reagierende Lösung wurde auf dem Wasserbade etwas eingedampft und über Schwefelsäure fraktioniert auskrystallisiert. Nachdem mehrere Anschüsse des Diwolframsesquivanadates sich gebildet hatten, ging die Färbung der Lösung unter Zunahme der alkalischen Reaktion ins gelbe über, und es bildeten sich weifsliche Krystallblättchen, die durch anhaftende Mutterlauge schwach gelb gefärbt waren aber durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von derselben befreit wurden, und dann rein weifs erhalten wurden. Dieses Produkt schied sich mehrfach aus, worauf schliefslich die Mutterlauge zu einem Syrup eintrocknete. —

Wir haben uns infolgedessen zunächst mit der Natur dieser drei Produkte zu beschäftigen.

1. Das Natriumdiwolframsesquivanadat.

Dasselbe bildet rhomboëdrische Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromats, die, aus der Mutterlauge erhalten, schichtenförmig angeordnet sind, beim Umkrystallisieren jedoch in einzelnen gut ausgebildeten Individuen erhalten werden, die eine Gröfse von über 1 cm Seitenlänge erreichen können. Beide Formen sind jedoch identisch.

Analysen-Resultate.

1.1746 g[1]	verloren beim Glühen	0.2742	g = 23.38 %	H_2O
0.4294 g	„ „ „	0.1005	g = 23.40 %	„
0.4784 g	„ „ „	0.1120	g = 23.41 %	„
0.6144 g	„ „ „	0.1435	g = 23.35 %	„
*1.1216 g	ergaben	0.2728	g	Na_2SO_4 = 10.62 %	Na_2O
*0.9897 g	„	0.2357	g	Na_2SO_4 = 10.39 %	„
*0.9521 g[1]	„	0.2302	g	„ = 10.56 %	„
*1.1216 g	„	nach Trennung von V_2O_5	0.5306	g = 47.30 %	WO_3
*0.9897 g	„ „ „ „ „	0.4697	g = 47.45 %	„
*0.9521 g[1]	„ „ „ „ „	0.4533	g = 47.60 %	„
*1.6037 g	„ „ „ „ „	0.7624	g = 47.54 %	„
*1.1216 g	„ „ „ „ WO_3	0.2120	g = 18.90 %	V_2O_5
*0.9897 g	„ „ „ „ „	0.1842	g = 18.61 %	„
*1.6037 g	„ „ „ „ „	0.2994	g = 18.57 %	„
0.2521 g	„ bei Destillation mit HCl	0.04687	g = 18.59 %	„
0.2986 g	„ „ „ „ „	0.05563	g = 18.63 %	„

[1] Nicht umkrystallisiertes Material.

Demnach:

	Na_2O	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O
% im Mittel:	10.52	:	47.47	:	18.66	:	23.38
Molekular-Verhältnis:	1.69	:	2.04	:	1.02	:	12.9
	= 1.65	:	2	:	1	:	12.6
	= 5	:	6	:	3	:	38

für	berechnet	gefunden					
		a.	b.	c.	d.	e.	f.
$5Na_2O$ (310)	10.56 %	10.62	10.39	10.56	—	—	—
$6WO_3$ (1392)	47.45	47.30	47.45	47.60	47.54	—	—
$3V_2O_5$ (547.2)	18.65	18.90	18.61	—	18.57	18.59	18.63
$38H_2O$ (684)[1]	23 34	23.38; 23.40; 23.41; 23.35					
2933.2	100.00	Summe der mittleren Werte = 100.03.[2]					

[1] Die in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* l. c. gemachte Angabe, dafs die Verbindung 36 Mol. H_2O enthält, beruht auf einem Druckfehler.

[2] Gang der Analyse:

Die Wasserbestimmung erfolgte durch direktes Glühen. — Bei diesen und allen wasserlöslichen Verbindungen werden zur Bestimmung des Alkali die Säuren durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd gefällt. (Vergl. Friedheim, *Ber. deutsch. chem. Ges.* XXIII. 353). Aus dem Filtrat wird das überschüssige Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Alkali als neutrales Sulfat gewogen. — Durch Glühen des Gemisches der Quecksilbersalze der Metallsäuren unter Zusatz von normalem, wasserfreiem Natriumwolframat (vergl. Gibbs, *Amer. Chem. Journ.* 5, 371) ergiebt sich das Totalgewicht beider Säuren. — Die Vanadinsäure kann in dem ursprünglichen Material entweder nach Gibbs nach Reduktion mit schwefeliger Säure durch Titration mit Permanganat bestimmt werden (vergl. Gibbs l. c. und Rosenheim, *Annalen* 251. 200) oder durch Destillation mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumbromid, Auffangen des freigemachten Halogens in Kaliumjodid und Titration des Jods mit Thiosulfat nach Holverscheidt-Rothenbach (s. *Ber. deutsch. chem. Ges.* XXIII. 3059) ermittelt werden. — Die Wolframsäure erfährt man nach diesen Methoden aus der Differenz.

Eine direkte Trennung beider Säuren ist bisher nur nach der von Friedheim (l. c.) angegebenen Methode möglich: Fällen beider Säuren wie angegeben; Lösen des ausgewaschenen Niederschlages in rauchender Salzsäure, Ausfällen der Wolframsäure durch viel Wasser und starkes Glühen derselben, darauffolgende Bestimmung der Vanadinsäure nach Entfernung des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff durch Eindampfen der Lösung und Oxydation des Rückstandes mit Salpetersäure und Verglühen desselben. —

Die grofse Anzahl der oben angeführten Analysen ist darauf zurückzuführen, dafs die von Friedheim angegebene Methode nach Angabe von Rothenbach

Hierdurch ist erwiesen, dafs das aus Natriumparawolframat und Natriumvanadat erhaltene Produkt identisch ist mit demjenigen, das Friedheim aus Natriummetawolframat und normalem Vanadat erhalten hat. Man könnte dasselbe auch unter Verdoppelung der Formel als

$$10Na_2O,\ 12WO_3,\ 6V_2O_5 = 5Na_2O,\ 12WO_3 + 5Na_2O,\ 6V_2O_5$$ [1]

betrachten, aber diese Auffassung erscheint nicht statthaft, wenn man im Auge behält, dafs ja das Salz aus dem Parawolframat durch Aufnahme von Basis entsteht. Deswegen erscheint die von Friedheim gemachte Annahme, dafs hier eine Doppelverbindung von Diwolframat und Sesquivanadat vorliegt — die Formel also ist:

$$3(Na_2O,\ 2WO_3) + (2Na_2O,\ 3V_2O_5)$$

— wahrscheinlicher, wobei noch in Betracht kommt, dafs Friedheim das wasserlösliche Diwolframat isoliert hat[2] und auch der zweite Komponent — das Sesquivanadat — nicht nur von Natrium, sondern auch von Kalium, Lithium, Ammonium, Magnesium und Cadmium bekannt ist.

Verhalten des Natriumdiwolframsesquivanadates beim Erhitzen.

Beim Glühen giebt das Salz alles Wasser ab und schmilzt zu einem braungelben Glase, das in Wasser nicht mehr vollständig löslich ist. Die

Wasserbestimmung bei allmählich gesteigerter Temperatur

führte zu folgenden Ergebnissen:

Es verloren 1.9830 g Substanz nach

5stündigem	Erhitzen	auf	105°	0.4032 g = 20.33 %	H_2O
1 „	„	„	110°	0.4118 g = 20,77 %	„
9 „	„	„	150°	0.4377 g = 22.07 %	„
3 „	„	„	180°	0.4434 g = 22.36 %	„

ferner:

1.2202 g beim Erhitzen auf 120° 0.2555 g = 20.93 % Wasser.

(Inaug.-Diss., Leipzig [1891], 90) keine zuverlässigen Resultate geben soll. Die mit * bezeichneten Werte sind nach den Friedheimschen Angaben erhalten und zeigen vollständige Übereinstimmung mit der Destillationsmethode. Die letztere ist jedoch zweifelsohne bequemer und infolgedessen, nachdem ihre Zuverlässigkeit erwiesen war, bei der Untersuchung der im folgenden zu beschreibenden Salze meist angewendet worden. Immerhin ist nicht zu übersehen, dafs sie — wie gesagt — eine Differenzmethode ist.

[1] Ein $^6/_5$ Vanadat des Thalliums ist von Carnelley beschrieben worden. — Vergl. *Journ. chem. Soc.* **11**, 323.

[2] *Ber deutsch. chem. Ges.* **23**, p. 1514.

Daraus ergiebt sich, da das Salz 23,38 % = 38 Moleküle Wasser enthält, dafs über 120° noch 4 Moleküle Wasser als Konstitutionswasser vorhanden sind.

Nun hat Friedheim[1] darauf aufmerksam gemacht, dafs bei vielen sauren Salzen von Metallsäuren der Wassergehalt genau dem zur Bildung des normalen Salzes fehlenden Alkali entspricht: So enthält z. B. das gewöhnliche molybdänsaure Ammon 4 Moleküle Wasser, hat also die Zusammensetzung $3(NH_4)_2O,\ 7MoO_3 + 4H_2O$, ebenso ist die Formel des sauren molybdänsauren Kalis $3K_2O,\ 7MoO_3 + 4H_2O$. — Bei anderen Verbindungen entspricht wieder der Wassergehalt der Maximalvalenz des betreffenden Metalls: So ist normales Natriummolybdat

$$Na_2MoO_4 + 2H_2O = Mo\begin{matrix}(OH)_4\\(ONa)_2\end{matrix}$$

arsensaures Natron

$$NaH_2AsO_4 + H_2O = As\begin{matrix}(OH)_4\\(ONa)\end{matrix}$$

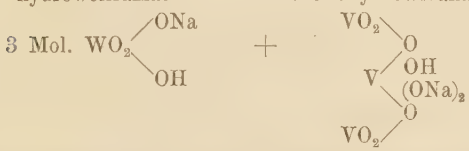
und Mononatriumphosphat

$$NaH_2PO_4 + H_2O = P\begin{matrix}(OH)_4\\ONa\end{matrix}.$$

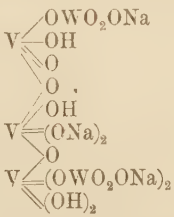
Im vorliegenden Falle würden sich in ganz ähnlicher Weise die 4 Mol. Konstitutionswasser wie folgt unterordnen:

$$\begin{aligned}&3(Na_2O,\ 2WO_3) + (2Na_2O,\ 3V_2O_5) + 4H_2O + 34aq\\ &= 3(Na_2O,\ H_2O,\ 2WO_3) + (2Na_2O,\ H_2O,\ 3V_2O_5) + 34aq\\ &= 6(NaHWO_4) + 2(Na_2HV_3O_9) + 34aq\\ &= 2[3(NaHWO_4) + (Na_2HV_3O_9) + 17aq]\end{aligned}$$

Natrium-hydrowolframat — Dinatrium-monohydrotrivanadat



Auch kann man, wenn man die von Friedheim (*Ztschr. f. anorg. Ch.* II. 376 ff.) entwickelten Ansichten auf den vorliegenden Fall anwendet, die Molekular-Verbindung atomistisch als



d. h. als Kondensationsprodukt beider Komponenten auffassen.

[1] *Ztschr. f. anorg. Ch.* **2**, 376. 400.

Um die Natur des beim Auslaugen der Schmelze zurückbleibenden, unlöslichen Produktes zu ermitteln, wurden 25.9465 g in einem Platintiegel geschmolzen, die Schmelze 24 Stunden mit Wasser digeriert und der unlösliche, pulverige Rückstand nach vollständigem Auslangen getrocknet: Derselbe wog 5.4636 g = 21.04% der angewandten Substanz. Unter dem Mikroskop stellte sich derselbe als perlmutterglänzende Schüppchen, die partiell braun gefärbt waren, dar. Eine Analyse derselben konnte, da die Braunfärbung von Vanadinsäure oder saurem Vanadat herrühren mufste, zu keinem Ergebnis führen. Doch war sofort zu erkennen, dafs der Rückstand äufserlich vollständig dem beim Schmelzen des parawolframsauren Natrons entstehenden, unlöslichen tetrawolframsauren Natron entspricht, welches Scheibler[1] zuerst erhielt, und das später von Friedheim[2] und von v. Knorre[3] weiter untersucht wurde. Dafs dasselbe hiebei entstehen mufs, ist ganz natürlich, da ja die Komponenten: $5Na_2O$ und $12WO_3$ in der Schmelze vorhanden sind, und da ja auch saure Vanadate sich beim Schmelzen oder sogar schon beim Kochen unter Abscheidung von Vanadinsäure oder saurerem Vanadat zersetzen. Nichtsdestoweniger wurde eine Analyse an einer sorgfältig pulverisierten Durchschnittsprobe durchgeführt.[4]

0.9875 g ergaben 0.8864 g = 89.76% $WO_3 + V_2O_5$
1.3627 g „ 0.9420 g = 69.12% WO_3.

Somit:

$Na_2O = 10{,}24\%$
$WO_3 = 69.12\%$
$V_2O_5 = 20.64\%$.

Es verhält sich demnach:

$Na_2O : WO_3 : V_2O_5$
wie 0.165 : 0.298 : 0.113
wie 1.46 : 2 63 : 1.

Die erhaltenen Resultate weisen, wie erwartet, darauf hin, dafs ein Gemenge vorliegt.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* 83. 292. [2] Inaug. Diss. Freiburg 1881.

[3] *Journ. pr. Chem.* [2] 27. 49.

[4] Ein Teil wurde mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und nach Neutralisation mit HNO_3 durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Glühen des Quecksilberniederschlages das Gesamtgewicht der Säuren bestimmt.

In einer zweiten, auf gleiche Weise aufgeschlossenen Probe wurde die Wolframsäure nach der Friedheimschen Trennungsmethode isoliert.

Es mufste sich aber dadurch, dafs man in der vom Rückstand abfiltrierten Lösung das Verhältnis zwischen Alkali und Säuren ermittelt, feststellen lassen, dafs ein wolframsäurereicheres Produkt zurückbleibt und die Lösung selbst im Verhältnis zum Wolframsäuregehalt vanadinsäurereicher als das Ausgangsprodukt ist.

Es wurden 10 g des Salzes $5Na_2O$, $6WO_3$, $3V_2O_5$ geschmolzen, 24 Stunden mit Wasser digeriert, der Rückstand abfiltriert und das Filtrat verdünnt.

32.10 ccm Lösung gaben beim Fällen mit $HgNO_3$ 0.5790 g $WO_3 + V_2O_5$
25.01 ccm „ „ bei Destillation mit HCl 0.13494 g V_2O_5
24.95 ccm „ „ „ „ „ „ 0.13602 g V_2O_5
24.95 ccm „ „ „ „ „ „ 0.13449 g V_2O_5
32.10 ccm „ ergaben 0.2504 g $Na_2SO_4 = 0.1093$ g Na_2O.

Somit enthält 1 ccm Lösung im Mittel:

0.0126 g WO_3,
0.0054 g V_2O_5,
0.0034 g Na_2O.

Es verhält sich also:

Na_2O : WO_3 : V_2O_5 wie
5.49 : 5.43 : 2.96 wie
1.85 : 1.83 : 1 wie
9 : 9 : 5.

Im Ausgangsprodukt verhält sich Wolframsäure zu Vanadinsäure wie 6 : 3 = 2 : 1; in der Lauge wie 9 : 5 = $1^4/_5$: 1, woraus hervorgeht, dafs der Rückstand wolframsäurereicher als das Parawolframat sein mufs.

Als die vom unlöslichen Rückstand abfiltrierte Lösung, die stark alkalisch reagierte und intensiv rot gefärbt war, über Schwefelsäure konzentriert wurde, krystallisierte wiederum das Diwolframsesquivanadat aus der Lösung. Die Identität ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen:

0.9873 g gaben bei Destillation mit HCl 0.1840 g = 18.64% V_2O_5
0.2421 g verloren beim Glühen 0.0564 g = 23.31% H_2O.

Man darf nicht etwa annehmen, dafs sich ein Teil des Salzes beim Schmelzen der Zersetzung entzogen habe: Hält man, wie oben angeführt, an der Ansicht fest, dafs das in dem Ausgangsprodukt den Komponenten nach vorhandene Parawolframat sich nach der Gleichung

$$3[5Na_2O,12WO_3] = 7[Na_2O,4WO_3] + 8Na_2WO_4$$

zersetzt, so hat man sich auch daran zu erinnern, dafs, wie v. Knorre[1] nachgewiesen hat, die beiden Bestandteile sich bei Gegenwart von Wasser teilweise unter Rückbildung von Parawolframat wieder umwandeln und dafs infolgedessen sich dieses auch wieder mit dem alkalischen Vanadat zu Diwolframsesquivanadat umsetzen wird.

Löslichkeit des Salzes im Wasser.

Zur Ermittelung derselben wurde eine bei 13,8° gesättigte Lösung des Diwolframsesquivanadats hergestellt, dieselbe rasch in einen gewogenen Tiegel filtriert und der Inhalt bedeckt gewogen. Der Tiegelinhalt wurde zur Trocknis gedampft, geglüht und dadurch das Gewicht an gelöster, wasserfreier Substanz ermittelt.

Resultate.

Gewogene, bei 13,8° gesättigte Lösung 12.9480 g.

Gewicht des Rückstandes = 3.8343 g wasserfreie Substanz gleich 5.7503 g wasserhaltige Substanz, die gelöst ist in 7.1977 g Wasser von 13.8° C.

Es sind also bei der angegebenen Temperatur 100 Teile Salz in 125 Teilen Wasser löslich.

Verhalten des Natriumdiwolframsesqivanadats gegen andere Salze.

Um dieses zu prüfen, wurde derart verfahren, dafs

A. zu einer 5%igen Lösung des Wolframvanadats die Lösung des Metallsalzes,

B. zur Lösung des Metallsalzes die 5%ige Lösung des anderen hinzugefügt wurde.

Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Metallsalz	A.	B.
KCl	Die Lösung bleibt klar; später daraus rote Krystalle	Lösung bleibt klar
$BaCl_2$	unvollständige, gelbe Fällung aus der gelben Lösung, später rote Krystalle	gelbe Fällung
$CaCl_2$	erst klar, dann Trübung und unvollständige, gelbe Fällung	allmähliche Trübung
$Sr(NO_3)_2$	Trübung, im Überschufs des Nitrats löslich	gelbe Fällung
$MgSO_4$	Lösung bleibt klar	Lösung bleibt klar

[1] l. c.

Metallsalz	A.	B.
$ZnSO_4$	gelbe, im Überschufs des Sulfats fast ganz lösliche Fällung	gelbe Fällung
$FeSO_4$	dunkelgrüne, flockige, im Überschufs des Sulfats etwas lösliche Fällung	voluminöse dunkelgrüne Fällung
Fe_2Cl_6	gelbe, im Überschufs lösliche Fällung	voluminöse gelbe Fällung
$AgNO_3$	unvollständige gelbe Fällung, darüber gelbe Lösung, daraus später rote Krystalle	gelbe Fällung
$MnSO_4$	gelbe, im Überschufs des Sulfats lösliche Fällung	gelbe voluminöse Fällung
$CoSO_4$	rotgelbe, im Überschufs des Sulfats lösliche Fällung, später dunkelrote Krystalle	rotgelbe voluminöse Fällung
$NiSO_4$	Trübung	allmählich voluminöse gelbe Fällung.

Verhalten gegen Alkalien.

Es wurde untersucht, ob durch einen im Sinne der Gleichung

$$5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 + 4Na_2CO_3 = 6Na_2WO_4 + 3(Na_2O,\ V_2O_5)$$

bewirkten Zusatz von 4 Mol. kohlensauren Natrons auf je 1 Mol. Natriumdiwolframsesquivanadat Überführung des Salzes in ein Gemenge von normalem Wolframat und Vanadat erfolge.

Als zu diesem Zwecke 35 g des Salzes mit 5.14 g Na_2CO_3 versetzt wurden, färbte sich die Lösung schwach gelblich. Beim Eindampfen wurden weifse schuppenförmige Krystalle erhalten, auf die später zurückzukommen ist. Eine glatte Überführung in ein Gemenge der farblosen normalen Salze findet, wie schon aus der gelblichen Färbung hervorgeht, in der wässerigen Lösung nicht statt.

Verhalten gegen Säuren.

Dasselbe brauchte hier nicht nochmals untersucht zu werden, da schon Friedheim[1] nachgewiesen hat, dafs das Natriumdiwolframsesquivanadat „durch Kochen mit Wolframsäure oder Zufügung von Essigsäure in parawolframtrivanadinsaures Natron übergeführt wird:

$$2(5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5) + 12WO_3 = 6Na_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5 + 4Na_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5$$

und

$$2(5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5) + 6CH_3COOH = 6CH_3COONa + Na_2O,\ 3V_2O_5 + 6Na_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5 + 3H_2O,$$

[1] l. c. 1528.

wobei als Nebenprodukte im ersten Falle das rote Metasalz (metawolframtrivanadinsaures Natron), im letzteren Natriumacetat und -trivanadat entstehen, welch letzteres sich unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat in Natriumsesquivanadat umsetzt."

Es wird hier auf dieses Verhalten ausdrücklich verwiesen, weil bei später zu erörternden Versuchen auf dasselbe Rücksicht genommen werden wird.

2. Das weifse Produkt.

Das zweite bei der Einwirkung von Natriumparawolframat auf Natriumvanadat entstehende Produkt bildet, wie erwähnt, perlmutterglänzende, nach gehörigem Abpressen weifse Krystallschuppen. Dieselben lösen sich leicht mit schwach gelber Farbe in Wasser.

Die Analyse von 2 aus verschiedenen Darstellungen stammenden Präparaten, die auf Thon getrocknet waren, ergab:

(Präparat A.)

0.5001 g verloren beim Glühen 0.0675 g = 13.49 % H_2O
0.8704 g gaben bei Destillation mit HCl 0.04082 g = 4.69 % V_2O_5
2.0764 g ergaben 1.5672 g = 75.35 % $WO_3 + V_2O_5$
2.0764 g „ 0.5363 g Na_2SO_4 = 11.27 % Na_2O.

(Präparat B.)

0.2205 g verloren beim Glühen 0.0292 g = 13.24 % H_2O
0.4978 g ergaben bei Destillation mit HCl 0.02404 g = 4.83 % V_2O_5
0.8524 g „ 0.6425 g = 75.37 % $WO_3 + V_2O_5$
0.8524 g „ 0.2235 g Na_2SO_4 = 11.48 % Na_2O.

Demnach im Mittel:

$Na_2O = 11.37$ %, $WO_3 = 70.60$ %, $V_2O_5 = 4.76$ %, $H_2O = 13.37$ %.

Es verhält sich also:

	Na_2O	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	0.183	:	3.04	:	0.026	:	0.742
„	7.0	:	11.7	:	1	:	28.5
„	7	:	12	:	1	:	29

		Berechnet:	Gefunden: a.	Gefunden: b.
für	$7Na_2O$ (434)	11.06	11.27	11.48
„	$12WO_3$ (2784)	70.91	70.66	70.54
„	$1V_2O_5$ (182.4)	4.65	4.69	4.83
„	$29H_2O$ (522)	13.38	13.49	13.24
	3922.4	100.00	100.11	100.09.

Es ergiebt sich also für das Salz die Formel:

$$7Na_2O,\ 12WO_3,\ V_2O_5 + 29aq.$$

Friedheim hatte bei der Einwirkung von Natriummetawolframat auf normales Vanadat, nachdem sich das Diwolframsesquivanadat ausgeschieden hatte, weifse prismatische Krystalle des bisher nur durch Schmelzen erhaltenen Diwolframats erhalten.[1]

Man kann sich nun die Formel:

$7Na_2O,\ 12WO_3,\ V_2O_5$ zerlegen in
$5Na_2O,\ 12WO_3 + 2Na_2O,\ V_2O_5$ oder in
$6(Na_2O,\ 2WO_3) + (Na_2O,\ V_2O_5)$

und demgemäfs den Körper entweder als Doppelsalz von Parawolframat und basischem Vanadat oder von Diwolframat und normalem Vanadat auffassen, oder schliefslich in beiden Fällen das Vanadat als Verunreinigung betrachten.

Es hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, dafs Parawolframat in dem Körper vorhanden ist, da, wie ja gezeigt wurde, dieses normale Vanadate unter intensiver Rotfärbung zersetzt. Die Anwesenheit von Diwolframat, welches ja bei der Reaktion, wie erörtert, entsteht und von Friedheim isoliert worden ist, ist eher anzunehmen. Doch bleibt immerhin noch die Frage offen, ob eine chemische Verbindung oder ein Gemenge beider Komponenten vorliegt. Darüber mufste zunächst das

Verhalten beim Umkrystallisieren

Aufschlufs geben. Einmalige Umkrystallisation ergab dem Äufseren nach gleiche Krystalle, welche mit kaltem Wasser abgespült und zwischen Fliefspapier getrocknet wurden.

Ihre Analyse ergab folgende Werte:

0.3711 g	ergaben bei Destillation mit HCl	0.01314 g	$= 3.54\%\ V_2O_5$
0.9275 g	„ Glühverlust von	0.2143 g	$= 23.10\%\ H_2O$
0.9275 g[2]	„	0.6259 g	$= 67.48\%\ WO_3 + V_2O_5$.

Es verhält sich demnach:

	Na_2O	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	0.152	:	0.275	:	0.0194	:	1.28
„	7.83	:	14.1	:	1	:	66
„	8	:	14	:	1	:	66

[1] Dieselben zerlegten sich beim Umkrystallisieren nach der Gleichung:

$$7(Na_2O,\ 2WO_3) = (5Na_2O,\ 12WO_3) + 2(Na_2O,\ WO_3)$$

in Parawolframat und normales Wolframat, und haben auch nach mehrjährigem Liegen im verschlossenen Gefäfs dieselbe Umwandlung erlitten, wie Herr Dr. Friedheim dem Verfasser mitteilt.

[2] Der Glührückstand von der Wasserbestimmung wurde unter KOH-Zusatz gelöst und nach Neutralisieren mit HNO_3 mit $HgNO_3$ gefällt.

für		berechnet	gefunden
$8Na_2O$	(496)	9.67	9.42
$14WO_3$	(3248)	63.57	63.94
V_2O_5	(182.4)	3.56	3.54
$66H_2O$	(1188)	23.20	23.10
	5114.4	100.00	100.00.

Daraus ergiebt sich für das unkrystallisierte Produkt die Formel:

$$8Na_2O\ 14WO_3\ V_2O_5 + 66H_2O.$$

Ein zweites Produkt, welches von einer anderen Darstellung herrührte, ergab nach dem Umkrystallisieren bei der Analyse folgende Werte:

0.8496 g Substanz bei Destillation mit HCl 0.03016 g = 3.55 % V_2O_5
0.6101 g „ „ „ „ HCl 0.02105 g = 3.45 % V_2O_5
1.1874 g „ 0.8142 g = 68.57 % $WO_3 + V_2O_5$
1.1874 g „ Na_2SO_4 0.2718 g = 9.99 % Na_2O
0.3653 g „ Glühverlust 0.0786 g = 21.51 % H_2O.

Es verhält sich also:

Na_2O : WO_3 : V_2O_5 : H_2O
wie 1.611 : 2.804 : 0.192 : 11.95
„ 8 : 14 : 1 : 60

		berechnet	gefunden
$8Na_2O$	(496)	9.91	9.99
$14WO_3$	(3248)	64.88	65.07
$1V_2O_5$	(182.4)	3.64	3.55—3.45
$60H_2O$	(1080)	21.57	21.51
	5006.4	99.99	100.12.

Somit kommt diesem Produkt ebenfalls die Formel

$$8Na_2O\ 14WO_3\ V_2O_5 + 60H_2O.$$

Diese Formel läfst wieder den Körper erscheinen als Gemenge oder Verbindung von 7 Mol. (Na_2O, $2WO_3$) und 1 Mol. (Na_2O, V_2O_5). Der Gehalt an Vanadat geht also durch Umkrystallisation herab, ist aber merkwürdigerweise nicht, wie man erwarten sollte, wenn ein Gemenge vorliegt, herauszuschaffen und das Verhalten des Produkts, welches sich, wie erwähnt, mit gelber Farbe löst, erinnert so sehr an die kürzlich von K. Michaelis[1] beschriebenen Verbindungen, die Phosphorsäure und Vanadinsäure enthalten und — gleichfalls weifs — sich in Wasser mit gelber oder rotgelber Farbe lösen, dafs es fast wahrscheinlich ist, dafs auch hier Verbindungen vorliegen, über deren Natur zur Zeit ein definitives Urteil unmöglich ist.

[1] Inaug.-Diss., Berlin 1893.

Es wurde, um über diese Punkte vielleicht Aufklärung zu erhalten, noch die

Synthese des weifsen Doppelsalzes

versucht.

Die Komponenten wurden nach der Gleichung

$$(7Na_2O,\ 12WO_3,\ V_2O_5) = 5Na_2O,\ 12WO_3 + 2Na_2O,\ V_2O_5$$

gemischt, weil parawolframsaures Natron und Dinatronvanadat[1] leicht zugänglich sind.

16.31 g Dinatronvanadat wurden am Wasserbade zu einer Lösung von 190.9 g Natriumparawolframat hinzugefügt. Aus der gelbroten Lösung, die alkalisch reagierte, schied sich zuerst wieder unverändertes Parawolframat aus. Sodann wurden beim Verdunsten über Schwefelsäure verschiedene Anschüsse eines gelblich-weifsen Produktes erhalten. Die zur Syrupkonsistenz eingeengte Mutterlauge zeigte dunkelbraune Farbe und reagierte alkalisch. Die erhaltenen weifsen Produkte waren äufserlich dem Salze

$$7Na_2O,\ 12WO_3,\ V_2O_5 + 29\ aq$$

ähnlich, lösten sich auch wie dieses in Wasser mit gelber Farbe auf und färbten sich mit Säuren rot.

Es wurden nur die mittleren Anschüsse analysiert, um jede Beimengung von dem sich zuerst ausscheidenden Parawolframate auszuschliefsen.

Analysenergebnis.

III. Anschufs:

0.7521 g	verloren beim Glühen	0.1593	g =	21.18% H_2O
1.1215 g	ergaben	0.7715	g =	68.78% + WO_3 + V_2O_5
1.1215 g	„ Na_2SO_4	0.2593	g =	10.09% Na_2O
0.8405 g	„ bei Dest. m. HCl	0.03361	g =	3.99% V_2O_5.

Somit verhalten sich

$$Na_2O : WO_3 : V_2O_5 : H_2O$$
$$\text{wie } 1.627 : 2.792 : 0.218 : 11.76$$
$$\text{„ } 8 : 14 : 1 : 58.$$

Demnach:

für		berechnet	gefunden
$8Na_2O$	(496)	9.96	10.09
$14WO_3$	(3248)	65.10	64.79
V_2O_5	(182.4)	3.65	3.99
$58H_2O$	(1044)	21.29	21.18
	4970.4	100.00	100.05

[1] Dasselbe wurde durch Schmelzen von Na_2CO_3 mit der berechneten Menge Vanadinsäure dargestellt, welch letztere aus vanadinsaurem Ammon durch Rösten im Muffelofen bis zum Entweichen von allem Ammoniak bei Vermeidung von Schmelzen erhalten wurde.

Der IV. Anschufs:

0.5561 g	verloren beim Glühen	0.1151 g	= 20.69 %	H_2O
0.7374 g	ergaben Na_2SO_4	0.1763 g	= 10 44 %	Na_2O
0.7374 g	„	0.5109 g	= 69.28 %	$WO_3 + V_2O_5$
0.8022 g	„ bei Destill. m. HCl	0.3493 g	= 4.35 %	V_2O_5.

Es verhält sich demnach:

$$Na_2O : WO_3 : V_2O_5 : H_2O$$
$$\text{wie } 1.68 : 2.8 : 0.233 : 11.5$$
$$\text{„ } 7.2 : 12.0 : 1 : 49.$$

für		berechnet	gefunden
$7Na_2O$	(434)	10.13	10.44
$12WO_3$	(2784)	65.01	64.93
$1V_2O_5$	(182.4)	4.26	4.35
$49H_2O$	(882)	20.59	20.69
	4288.4	99.99	100.41.

Sonach ist der dritte Anschufs mit dem früher erhaltenen umkrystallisierten, der folgende mit dem ursprünglich erhaltenen weifsen Produkte identisch, und es erscheint unzweifelhaft, dafs eine Verbindung vorliegt, in welcher Diwolframat als Komponent anzunehmen ist, was, wie erwähnt, bei der Umsetzung von Parawolframat und normalem Vanadat zu erwarten war.[1]

3. Die Mutterlauge.

Die nach Ausscheidung des weifsen Salzes zurückbleibende, nicht krystallisierende Mutterlauge reagierte stark alkalisch, färbte sich beim Zusatz von Säuren intensiv rot und zersetzte sich dann beim Stehen unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat und Wolframsäure. Es entwickelte sich ferner hierbei Kohlensäure, ein Beweis dafür, dafs in ihr normale oder basische Wolframate und Vanadate vorhanden sein mufsten. Dies bestätigte auch die Analyse.

---

[1] Um zu versuchen, ob man vielleicht besser krystallisierende, entsprechende Kaliverbindungen

$$7K_2O,\ 12WO_3,\ V_2O_5$$

erhalten könnte, wurde analog dem Versuche mit den Natronsalzen die Synthese mit Kaliverbindungen versucht. Hierbei löste sich nicht die ganze berechnete Menge des sehr schwer löslichen Kaliumparawolframats auf. Die gelbe Lauge gab über Schwefelsäure zunächst eine Ausscheidung von braunem Pulver (Vanadinsäurehydrat), sodann wurden mehrere Anschüsse eines gelblich-weifsen krystallinischen Pulvers erhalten; die Mutterlauge ergab schliefslich einen gelben Syrup.

Die Analyse der sehr schlecht ausgebildeten weifslichen Körper erschien schon von vornherein zwecklos.

30 ccm ergaben		0.8382 g	Rückstand
30 ccm „		0.6472 g	$= 77.21\,\%\ WO_3 + V_2O_5$
30 ccm „	Na_2SO_4	0.4358 g	$= 22.71\,\%\ Na_2O$
15 ccm „	bei Destill. m. HCl	0.01117 g	$= 26.64\,\%\ V_2O_5$
15 ccm „ „	„ „ HCl	0.01114 g	$= 26.59\,\%\ V_2O_5$.

Es verhält sich demnach:

	Na_2O	WO_3	V_2O_5
wie	3.66	2.16	1.45
„	2.52	1.49	1
„	5	3	2

für		berechnet	gefunden
$5Na_2O$	(310)	22.61	22 71
$3WO_3$	(696)	50.77	50.59
$2V_2O_5$	(364.8)	26.61	26.62
	1370.8	99.99	99.92.

Es ist sonach in der Lösung

$$5Na_2O,\ 3WO_3,\ 2V_2O_5$$

also, wie erwartet, ein Gemenge von

$$3(Na_2O,\ WO_3) + 2\,(Na_2O,\ V_2O_5)$$

(normalem Wolframat und normalem Vanadat) enthalten.

Durch

Umsetzung der Lauge mit Chlorkalium

liefs sich das schwerer lösliche normale Kaliumvanadat isolieren in Form eines weifsen, mikrokristallinischen Pulvers, welches, an der Luft getrocknet, bei der Analyse die folgenden Werte ergab:

0.5609 g verloren beim Glühen		0.0714 g	$= 12.73\,\%\ H_2O$
0 2881 g „ „ „		0.0365 g	$= 12.67\,\%\ H_2O$
0.2117 g ergaben bei Destillation mit HCl		0.1282 g	$= 60.54\,\%\ V_2O_5$
0.3020 g „ nach Fällen mit $HgNO_3$		0.1829 g	$= 60.56\,\%\ V_2O_5$
0.3020 g „	$Na_2SO_4 + K_2SO_4$	0.1646 g	
0.3020 g „	0.1096 g Pt. $= K_2SO_4$	0.0978 g	$= 17.49\,\%\ K_2O$
0.3020 g „	Na_2SO_4	0.0668 g	$= 9.65\,\%\ Na_2O$

Es verhält sich demnach:

	K_2O	Na_2O	V_2O_5	H_2O
wie % im Mittel	17.49 :	9.65 :	60.55 :	12.70
Molekular-Verhältnis	1.86 :	1.55 :	3.31 :	7.05
wie	1.2 :	1 :	2.13 :	4.55
		2.2		
	6 :	5 :	11 :	23

für	berechnet	gefunden a	b
$6K_2O$ (564)	17.12	17.49	—
$5Na_2O$ (310)	9.41	9.65	—
$11V_2O_5$ (2006.4)	60.90	60.54	60.56
$23H_2O$ (414)	12.56	12.73	12.67
3294.4	99.99	100.21	

Das Produkt ist somit als isomorphe Mischung von

$$6(K_2O,\ V_2O_5) + 5\,(Na_2O,\ V_2O_5) + 23H_2O$$

anzusprechen.

A. b. Umsetzung des Natriumdiwolframsesquivanadats mit Chlorbaryum.

Es ist bereits gezeigt worden, dafs beim Versetzen der Lösung des Diwolframsesquivanadats mit Chlorbaryum ein gelber Niederschlag entsteht, während die darüber stehende Lösung gelb gefärbt bleibt.

Um die hierbei entstehenden Produkte näher kennen zu lernen, wurde eine möglichst konzentrierte Lösung des Natronsalzes in der Kälte mit einem Überschufs einer gleichfalls konzentrierten Lösung von Chlorbaryum versetzt. Von dem sich sofort ausscheidenden gelben Niederschlag wurde die gelbe Flüssigkeit nach vollständigem Absetzen desselben, was ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm, abgehebert und zur Krystallisation gestellt. Der Niederschlag wurde zunächst durch Dekantieren mit Wasser gereinigt, darauf vor der Pumpe abgesaugt und auf Thon an der Luft getrocknet.

Eine Durchschnittsprobe davon ergab bei der Analyse[1] folgende Werte:

1.0837 g	verloren	beim Glühen.		0.1523 g	= 14.05% H_2O
0.5803 g	„	„	„	0.0810 g	= 13.95% „
0.6340 g	„	„	„	0.0900 g	= 14.29% „
0.6340 g	ergaben	„	„	0.3359 g	= 52.98% $WO_3 + V_2O_5$
0.6296 g	„	nach Trennung von	V_2O_5	0.1578 g	= 26.65% WO_3
0.2560 g	„	bei Destillation mit	HCl	0.06625 g	= 25.85% V_2O_5
0.2024 g	„	„	„ „ „	0.0525 g	= 25.92% „
0.3464 g	„	„	„ „ „	0.08984 g	= 25.93% „
0.1742 g	„	„	„ „ „	0.04485 g	= 25.75% „
0.6296 g	„		BaSO	0.3034 g	= 31.64% BaO
0.6340 g	„		„	0.3056 g	= 31.65% „ .

[1] Die Bestimmung des Baryums erfolgte durch wiederholtes Aufschliefsen mit kohlensaurem Kali-Natron und Wägen des erhaltenen kohlensauren Baryts bezw. nach dem Auflösen desselben in Säuren durch Bestimmung als Sulfat.

Im Filtrate wurden WO_3 und V_2O_5 nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salpetersäure wie üblich bestimmt.

Daraus ergiebt sich:

	a	b	c	d	Mittel
BaO	—	31.64	31.65	—	31.64
WO_3	—	26.65	—	—	26.65
$WO_3 + V_2O_5$	—	—	52.98	—	52.98
V_2O_5	25.85	25.93	25.75	25.92	25.86
H_2O	13.95	14.05	—	14.19	14.06

Somit $BaO = 31.64\,\%$
$WO_3 = 26.87\,\%$
$V_2O_5 = 25.86\,\%$
$H_2O = 14.06\,\%$
Summe $= 98.43\,\%$.

Bei der grofsen Übereinstimmung der Analysenergebnisse konnte die Differenz von 1.57 % nicht als Verlust angenommen werden, sondern mufste durch die Gegenwart von Na_2O bedingt sein.

Bei der amorphen Beschaffenheit des Niederschlages läfst es sich nicht ohne weiteres sagen, ob man es mit einer chemischen Verbindung oder mit einem Gemenge zu thun hat. Wahrscheinlicher ist die erste Annahme: Aus den Analysenresultaten berechnet sich das Molekularverhältnis:

$$Na_2O : BaO : WO_3 : V_2O_5$$
$$\text{wie } 0.025 : 0.207 : 0.115 : 0.142.$$

Nimmt man an, dafs das Natrium als unverändertes Diwolframsesquivanadat dem Körper beigemengt ist, so kommen auf 0.025 Na_2O 0.030 WO_3 und 0.015 V_2O_5. Dies in Abzug gebracht, ergiebt für den Rest das Molekularverhältnis:

$$BaO : WO_3 : V_2O_5$$
$$\text{wie } 0.207 : 0.085 : 0.127$$
$$\text{„ } 5 : 2 : 3 ,$$

d. h. in demselben wäre ein Gemenge von

$$2(BaO,\ WO_3) + 3(BaO,\ V_2O_5)$$

zu erblicken.

Die gelbe Lösung gab nach genügender Konzentration über Schwefelsäure schöne, gelblich-rote, rhombische Krystalle, deren Analyse zu folgendem Ergebnisse führte:

0.4387 g	verloren beim Glühen	0.0553 g	$= 12.60\,\%\ H_2O$
0.7079 g	ergaben „ „	$BaSO_4$ 0.2022 g	$= 18.74\,\%\ BaO$
0.6508 g	„ „ „	0.4472 g	$= 68.71\,\%\ WO_3 + V_2O_5$
0.3462 g	„ bei Destillation mit HCl	0.03933 g	$= 11.36\,\%\ V_2O_5$
0.3489 g	„ „ „ „ „	0.04013 g	$= 11.50\,\%\ V_2O_5$

Es verhält sich also:

	BaO	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	1.22	:	2.49	:	0.62	:	7.0
„	2	:	4	:	1	:	11.3
„	6	:	12	:	3	:	34

für		berechnet	gefunden	
$6BaO$	(918)	18.88	18.74	
$12WO_3$	(2784)	57.28	57.27	
$3V_2O_5$	(729.6)	11.26	11.36	11.50
$34H_2O$	(612)	12.59	12.60	
	(5043.6)	100.00	99.97.	

Das Salz ist daher parawolframtrivanadinsaurer Baryt

$$(5Na_2O,\ 12WO_3) + (BaO,\ 3V_2O_5) + 34H_2O,$$

welches von Rosenheim[1] durch Umsetzen von der durch Kochen des Natriumparawolframats mit Vanadinsäure erhaltenen gelben Lösung mittelst Baryumchlorid, von Friedheim[2] aus Baryumparawolframat und Vanadinsäure oder synthetisch aus den Komponenten dargestellt wurde.

Nur der Wassergehalt, der dort zu 39 Mol. angegeben wurde, ist hier ein anderer. (Es wird erst später zu erörtern sein, aus welchem Grunde der Körper hier entstehen mufste.)

Zuvor sei das

A. c. Verhalten des Natriumdiwolframsesquivanadats gegen Silbernitrat

beschrieben.

Die Untersuchung desselben führte zu der Umsetzung mit Chlorbaryum ganz entsprechenden Ergebnissen:

Zu einer 5%igen Lösung von 25 g des Natronsalzes wurde eine stark verdünnte Lösung von 14.6 g Silbernitrat zugesetzt. Der sich sofort ausscheidende voluminöse gelbe Niederschlag wurde ebenso behandelt, wie beim Barytsalz angegeben. Die gelbe Lösung wurde zur Krystallisation gestellt.

Die Analyse[3] des amorphen Produktes gab folgende Werte:

0.5822 g	verloren beim Glühen		0.0543 g = 9.32%	H_2O
0.6901 g	ergaben „ „	AgCl	0.3969 g = 46.48%	Ag_2O
0.8842 g	„ „ „		0.5125 g = 46.47%	„
0.6901 g	„ „ „		0.3038 g = 44.02%	$WO_3 + V_2O_5$
0.6325 g	„ „ „		0.2829 g = 44.53%	„ „
0.6325 g	„ nach Trennung von V_2O_5		0.1192 g = 18.76%	WO_3
0.5031 g	„ bei Destillation mit HCl		0.1267 g = 25.18%	V_2O_5.

[1] *Ann. soc. geolog. Belg.*, 252, — [2] l. c.

[3] Die Bestimmung d s Silbers erfolgte durch Umsetzen mit Chlorammonium. Im Filtrate des Chlorsilbers wurde die Totalbestimmung in üblicher Weise durchgeführt bezw. wurden die Säuren nach Friedheim getrennt

Es verhält sich demnach:

	Ag_2O	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O
% im Mittel	46.47	:	18.80	:	25.48	:	9.32
Molekular-Verhältnis	2.0	:	0.81	:	1.4	:	5.18
wie	10	:	4	:	7	:	26,

was zu der Formel:

$$10Ag_2O,\ 4WO_3,\ 7V_2O_5,\ 26H_2O$$

führt.

für:		berechnet:	gefunden:	
$10Ag_2O$	(2320)	46.46	46.48	46.47
$4WO_3$	(928)	18.59	18.84	18.76
$7V_2O_5$	(1276.8)	25.57	25.18	25.71
$26H_2O$	(468)	9.38	9.32	
	4992.8	100.00	100.07 (im Mittel).	

Der Körper läfst sich als Gemenge von

$$4(Ag_2O,\ WO_3) + 5(Ag_2O,\ V_2O_5) + Ag_2O,\ 2V_2O_5$$

(normales Wolframat, normales und saures Vanadat) betrachten.

Aus der gelben Lösung schied sich nach längerem Stehen in kleinen, prachtvoll glänzenden Krystallen ein intensiv rot gefärbtes Salz aus, dessen Analyse zu folgenden Werten führte:

1.0000 g	ergaben	AgCl 0.3553 g	= 28.72% Ag_2O
1.0000 g	„	„ 0.6901 g	= 69.01% $WO_3 + V_2O_5$
1.0000 g	„	„ 0.5768 g	= 57.68% WO_3
0.5703 g	„	Glühverlust 0.0137 g	= 2.40% H_2O.

Es verhält sich also:

Ag_2O	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O	wie
0.1238	:	0.2486	:	0.062	:	0.133	wie
2	:	4	:	1	:	2	

für die Formel:

$$2Ag_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5 + 2H_2O:$$

		berechnet:	gefunden:
$2Ag_2O$	(464)	28.82	28.72
$4WO_3$	(928)	57.62	57.68
V_2O_5	(182.4)	11.32	11.33
$2H_2O$	(36)	2.23	2.40
	1610.4	100.00	100.13.

Auch hier wurde, sogar im Wassergehalt übereinstimmend, von Rosenheim durch doppelte Umsetzung erhaltenes parawolframtrivanadinsaures Silber erhalten:[1]

$$3(2Ag_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5) = (5Ag_2O,\ 12WO_3)\ (Ag_2O,\ 3V_2O_5).$$

[1] Das von Rosenheim dargestellte Silbersalz enthielt jedenfalls, wie Friedheim für die übrigen Verbindungen nachgewiesen hat, nicht $2^1/_4$, sondern blofs 2 Mol. Wasser.

Es ist bereits oben erwähnt worden, dafs Friedheim nachgewiesen hat, dafs Säuren das Diwolframsesquivanadat in Parawolframtrivanadat überführen. Wir sehen hier, dafs Baryumchlorid und Silbernitrat dieselbe Wirkung ausüben.

Ähnliches ist bereits bei der Umsetzung von Alkalivanadaten mit Metallsalzen beobachtet worden: So erhielt Radau[1] aus normalem Kalivanadat und Mangansulfat $^4/_3$fach vanadinsaures Mangan-Kali und aus normalem Kalivanadat und Nickelsulfat $^5/_4$fach vanadinsaures Nickel-Kali und auf entsprechendem Wege $^5/_3$fach vanadinsaures Kobalt-Kali und $^5/_3$fach vanadinsaures Zink-Kali. Ferner aus $^5/_3$fach vanadinsaurem Kali und Kupfersulfat ein dreifach saures Kupferoxyd-Kalivanadat.

Es ist ferner schon wiederholt beobachtet worden, dafs schon Wasser saure Vanadate unter Zersetzung in noch saurere überführen kann, und diese Thatsachen lassen es verständlich erscheinen, dafs hier eine gleiche Wirkung eintritt!

Man hat sich also vorzustellen, dafs aus dem Diwolframat durch Basisentziehung Parawolframat — also saureres Wolframat —, aus dem Sesquivanadat Trivanadat wird, und dafs das freiwerdende Alkali auf einen Teil des Ausgangsproduktes unter Bildung weniger saurer oder auch normaler Vanadate und Wolframate, die als Gemenge ausfallen, einwirkt. Dies wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

I. $6(Na_2O,\ 2WO_3) = 6Na_2O,\ 12WO_3 = 5Na_2O,\ 12WO_3 \quad + \quad Na_2O$

$2(2Na_2O,\ 3V_2O_5) = 4Na_2O,\ 6V_2O_5 = \underbrace{\qquad\qquad Na_2O,\ 3V_2O_5}_{} + \ 3Na_2O,\ 3V_2O_5$

$2\text{ Mol. }(5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5) = 6Na_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5 \quad + \ 3(Na_2O,\ V_2O_5) \quad + \quad Na_2O$

2 Mol. Natriumdiwolframsesquivanadat = 1 Mol. Parawolframtrivanadat + 3 Mol. norm Vanadat + 1 Mol. Alk

Aus 8 Mol. des Ausgangsproduktes entstehen also 4 Mol. Alkali, die sich mit einem weiteren Molekül Diwolframsesquivanadat umsetzen nach der Gleichung:

II. $5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 + 4Na_2O = 6(Na_2O,\ WO_3) + 3(Na_2O,\ V_2O_5)$

so dafs das Gesamtresultat wäre:

III. $9{,}5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5) = 4(6Na_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5) + 6(Na_2O,\ WO_3) + 15(Na_2O,\ V_2O_5),$

oder bei der Umsetzung mit Chlorbaryum:

$9{,}5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5) + 45BaCl_2 = 4(6BaO,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5),\ 6(BaO,\ WO_3) + 15(BaO,\ V_2O_5) + 90Na$

In der That wurde in dem gelben Niederschlage, der beim Umsetzen mit Chlorbaryum entstand, ein Gemenge von normalem Wolframat und Vanadat erhalten, beim Silbersalz nebenher noch Divanadat, welch letzteres vielleicht dadurch zu erklären ist, dafs Wasser die besprochene zersetzende Wirkung ausgeübt hat.

[1] Inaug.-Diss. Berlin 1888.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dafs ein dem diwolframsesquivanadinsauren Natron entsprechendes Baryt- und Silbersalz auf diesem Wege nicht erhältlich ist und vielleicht überhaupt nicht existiert.

Während Natron mit Wolframsäure ein in Lösung beständiges Diwolframat bildet und ebenso ein $1^1/_2$fach saures Vanadat des Natriums bekannt ist, scheinen Baryt und Silberoxyd die entsprechenden Sättigungsstufen nicht bilden zu können, wie ja überhaupt durch die zahlreichen Untersuchungen über Wolframate und Vanadate nachgewiesen ist, dafs die Sättigungsstufe abhängig ist von der Natur der Basis. Dies kommt deutlich bei der Prüfung der

A. d. Einwirkung von Chlorcalcium auf das Natriumdiwolframsesquivanadat

zum Ausdruck.

Hierbei entsteht wieder nicht die entsprechende Kalkverbindung, sondern beim Zusammenbringen der Komponenten bleibt die Lösung zunächst klar, trübt sich aber bald unter Abscheidung eines seidenglänzenden, blätterigen, gelbgefärbten Körpers. Derselbe wurde, nachdem er auf Thon an der Luft getrocknet war, der Analyse unterworfen.[1]

0.4109 g	verloren beim Glühen	0.0905 g = 22.02 %	H_2O
0.3279 g	„ „ „	0.0730 g = 22.26 %	„
0.6419 g	„ „ „	0.1425 g = 22.20 %	„
0.5065 g	ergaben	0.3368 g = 66.49 %	$WO_3 + V_2O_5$
0.6419 g	„	0.4242 g = 66.08 %	„ „
0.6419 g	„	0.0740 g = 11.54 %	CaO
0.6933 g	„	0.0791 g = 11.40 %	„
0.4508 g	„	0.0521 g = 11.55 %	„
0.1466 g	„ bei Destillation mit HCl	0.02751 g = 18.76 %	V_2O_5
0.1938 g	„ „ „ „ „	0.03607 g = 18.61 %	„

Es verhält sich sonach:

	CaO	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O
% im Mittel:	11.49	:	47.59	:	18.69	:	22.16
Molekular-Verhältnis:	0.205	:	0.205	:	0.103	:	1.23
wie:	2.0	:	2.0	:	1	:	12.

Daraus ergiebt sich die Formel:

$$2CaO,\ 2WO_3,\ V_2O_5 + 12H_2O$$

[1] Der Kalk wurde ebenso wie Baryt durch Aufschliefsen mit kohlensaurem Kalinatron, Lösen des kohlensauren Kalks in Säure und Fällen mit oxalsaurem Ammon bestimmt. Im Filtrate von $CaCO_3$ Bestimmung der Säuren wie üblich.

für	berechnet			gefunden			
				a	b	c	Mittel
2CaO	(112)	11.48		11.54	11.40	11.55	11.49
$2WO_3$	(464)	47.62	66.34	—	—	—	47.59
V_2O_5	(182.4)	18.72		—	18.76	18.61	18.69
$12H_2O$	(216)	22.17		22.02	22.26	22.20	22.16
	974.4	99.99					99.93.

Die Formel läfst sich deuten als

$$(CaO,\ 2WO_3) + (CaO,\ V_2O_5) + 12H_2O.$$

Da aber normale Vanadate neben Diwolframaten nicht beständig sein können, wie aus den Untersuchungen von Friedheim hervorgeht, wird man unter Verdreifachung der Formel sich den Körper zu deuten haben als:

$$6CaO,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 = 2(2CaO,\ 3WO_3) + (2CaO,\ 3V_2O_5).$$

In diesem Falle ist also aus dem Diwolframat, welches in dem Ausgangsprodukt anzunehmen ist, ein weniger saures Wolframat geworden, während das Sesquivanadat unverändert ist. Die Umsetzung saurer Wolframate mit Erdalkalien sind noch zu wenig studiert, um eine Analogie nachweisen zu können; doch sei darauf hingewiesen, dafs Manasse[1] aus sauren Alkalivanadaten und Calcium- und Strontiumsalzen stets Vanadate, welche weniger sauer als die Ausgangsprodukte sind, erhielt.

Es war zu erwarten, dafs bei der

A. e. Einwirkung von Chlorkalium auf Natriumdiwolframsesquivanadat

der Verlauf der Reaktion wieder ein anderer sein würde:

Aus der beim Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten erhaltenen klaren Flüssigkeit scheidet sich in der That nicht etwa ein schwerer lösliches Kaliumvanadat aus, sondern sie bleibt klar und giebt nach dem Einengen über Schwefelsäure zunächst in mehreren Anschüssen ein prachtvoll krystallisierendes rhomboëdrisches Salz von der Farbe des Kaliumbichromats, sodann aus der Mutterlauge prächtige, feine, etwas heller gefärbte Nadeln.

Analyse der rhomboëdrischen Krystalle.

0.2304 g	verloren beim Glühen		0.0362 g	= 15.71 %	H_2O
1.3114 g	ergaben nach Trennung von	V_2O_5	0.6699 g	= 51.06 %	WO_3
1.8544 g	„ „ „	„ „	0.9433 g	= 50.86 %	WO_3
1.3114 g	„ „ „	„ WO_3	0.2664 g	= 20.33 %	V_2O_5
1.8544 g	„ „ „	„ „	0.3783 g	= 20.40 %	V_2O_5
1.8544 g	„	$Na_2SO_4 + K_2SO_4$	0.5256 g.		

[1] Inaug.-Diss. Berlin 1886. *Lieb. Ann.* 240. 23.

Daraus und aus der Differenz auf 100 = 12.96% ergab sich durch algebraische Berechnung 9.81% Na_2O, 3.15% K_2O.

Somit verhält sich:

	K_2O	Na_2O	WO_3	V_2O_5	H_2O
% im Mittel	9.81	3.15	50.96	20.37	15.71
Molekular-Verhältnis:	1.58	0.335	2.2	1.11	8.7
		1.91			
wie:	1.74		2	1	7.9
	5		6	3	24.

Das Salz ist also eine isomorphe Mischung des Ausgangsproduktes mit der entsprechenden Kaliverbindung von der Zusammensetzung:

$$5(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5 + 24H_2O) + (5K_2O, 6WO_3, 3V_2O_5 + 24H_2O)$$

für		berechnet	gefunden a	gefunden b
$25Na_2O$	(1750)	10.67	—	9.81
$5K_2O$	(470)	2.84	—	3.15
$36WO_3$	(8352)	50.77	51.06	50.86
$18V_2O_5$	(3283.2)	19.96	20.33	20.40
$144H_2O$	(2592)	15.75	—	15.71
	16447.2	99.99		99.97.

Die Analyse der Nadeln ergab:

0.1785 g	verloren beim Glühen	0.0240 g = 13.44%	H_2O
0.3688 g	„ „ „	0.0491 g = 13.31%	„
0.6298 g	ergaben nach Trennung von V_2O_5	0.3199 g = 50.62%	WO_3
1.0953 g	„ „ „ „ „	0.5524 g = 50.43%	„
0.7930 g	„ bei Destillation mit HCl	0.1543 g = 19.45%	V_2O_5
0.6298 g	„ $K_2SO_4 + Na_2SO_4$	0.1980 g	
0.6298 g	„ 0.1819 g Pt = K_2SO_4	0.1624 g = 13.92%	K_2O
0.6298 g	„ Na_2SO_4	0.0356 g = 2.47%	Na_2O

Es verhält sich demnach:

	K_2O	Na_2O	WO_3	V_2O_5	H_2O
% im Mittel:	13.92	2.47	50.52	19.45	13.38
Molekular-Verhältnis:	0.148	0.04	0.217	0.106	0.74
		0.188			
wie	5		6	3	22.

Hier lag also gleichfalls eine isomorphe Mischung vor von 1 Mol. des Natronsalzes mit 4 Mol. des Kalisalzes:

für		berechnet	gefunden a.	gefunden b.
$4K_2O$	(376)	13.65	13.92	—
$1Na_2O$	(62)	2.25	2.47	—
$6WO_3$	(1392)	50.52	50.62	50.43
$3V_2O_5$	(547,2)	19.86	19.45	—
$22H_2O$	(378)	13.72	13.44	13.31
	2755.2	100.00	99.90	

Es lag die Möglichkeit offen, durch Umkrystallisieren der kalireichsten Verbindung, also der letzten, zu einer reinen Kaliverbindung zu gelangen: Als der zuletzt erhaltene Körper aus diesem Grunde dieser Behandlung unterworfen wurde, wurde jedoch wieder das natronreichere erste rhomboëdrische Gemisch erhalten, es gelang aber nicht, aus der Mutterlauge, die naturgemäfs kalireicher sein mufste, das jedenfalls äufserst leicht lösliche Kalisalz zu isolieren.

Diese Verbindung mufs, wenn sie überhaupt existiert, was bei dem verschiedenen Verhalten der Basen gegen Vanadinsäure sich noch nicht von selbst ergiebt, so leicht löslich sein, dafs es sich selbst bei dem Versuche durch

B. Einwirkung von Kaliumparawolframat auf Kaliumvanadat

das Salz in analoger Weise wie die Natronverbindung herzustellen, als unmöglich erwies, zu derselben zu gelangen: Dieses Verhalten ist vielleicht dadurch bedingt, dafs das Kaliumparawolframat so schwer löslich ist, dafs man z. B. beim Versetzen des Natriumparawolframats mit Chlorkalium sofort eine weifse Fällung desselben erhält.

Läfst man daher in derselben Weise, wie dies beim Natronsalz ausgeführt worden war, auf 1 Mol. Kaliumparawolframat 14 Mol. Kaliumvanadat einwirken, so geht das erstere erst bei fortgesetztem Kochen, welches, um das enorme Stofsen zu vermeiden, am besten durch Einleiten von Wasserdampf zu bewirken ist, in Lösung. Hierbei färbt sich die Lösung wiederum in dem Mafse, als die Umsetzung fortschreitet, intensiv rot: Beim Konzentrieren über Schwefelsäure gelang es jedoch, selbst wenn mit sehr grofsen Mengen gearbeitet wurde (150 g Parawolframat), nicht, zu gut charakterisierten Körpern zu gelangen. Es schieden sich stets weifsliche, mit gelben oder gelbroten Produkten verunreinigte Massen aus. Auch bildete sich eine flockige Ausscheidung von Vanadinsäurehydrat, während die ersteren wohl aus einem Gemenge von Parawolframat und saurem Vanadat bestanden. Nur aus der höchst konzentrierten Mutterlauge konnten aufserst geringe Mengen einer in rhombischen Krystallen sich ausscheidenden Verbindung erhalten werden, die jedoch auch derartig mit anderen Produkten durchsetzt waren, dafs eine Analyse derselben aussichtslos erschien!

Man hat sich die Wirkung des Parawolframats auf das Vanadat jedenfalls ganz ebenso vorzustellen wie bei den entsprechenden Natronverbindungen. Dieselbe ist ebenso wie dort eine basisentziehende. Das entstehende Diwolframat des Kaliums ist jedoch in

Lösung weniger beständig und verwandelt sich daher in das Parawolframat zurück. Das gebildete Kaliumtrivanadat zersetzt sich unter Ausscheidung von Vanadinsäure oder saurem, schwer löslichem Vanadat, wodurch die beschriebenen Erscheinungen bedingt sind. Dafs wirklich in der ursprünglichen — nicht durch Eindampfen veränderten — Lösung die entsprechende Kaliverbindung vorhanden sein mufs, läfst sich durch

Umsetzung des Reaktionsproduktes zwischen Kaliumparawolframat und normalem Vanadat mit Chlornatrium

beweisen.

Die Versuche bei den entsprechenden Natronsalzen hatten ergeben, dafs durch Umsetzen des Natriumdiwolframsesquivanadats mit Chlorkalium isomorphe Mischungen der Natron- und Kalisalze entstehen.

Verfährt man hier umgekehrt, so mufste man erwarten, zu denselben Körpern zu gelangen. In diesem Falle wurden jedoch nur grofse rhomboëdrische Krystalle und keine Nadeln erhalten. — Die Analyse derselben führte zu folgenden Ergebnissen:

0.1095 g	verloren beim Glühen	0.0172 g	= 15.70% H_2O
0.2878 g	„ „ „	0.0453 g	= 15.74% „
0.9830 g	ergaben	0.6919 g	= 70.38% $WO_3 + V_2O_5$
0.7930 g	„ bei Destillation mit HCl	0.1572 g	= 19.83% V_2O_5
0.2470 g	„ „ „ „ „	0.04894 g	= 19.81% „
1.4466 g	„ $K_2SO_4 + Na_2SO_4$	0.4165 g	
1.4466 g	„ 0.2212 g Pt = K_2SO_4	0.1974 g	= 7.37% K_2O
1.4466 g	„ Na_2SO_4	0.2191 g	= 6.61% Na_2O.

Es verhält sich demnach:

	Na_2O	: K_2O	: WO_3	: V_2O_5	: H_2O
% im Mittel:	6.61	: 7.37	: 50.56	: 19.82	: 15.72
wie	0.107	: 0.078	: 0.218	: 0.108	: 0.87
„	1	: 0.72	: 2.02	: 1	: 8
	(4)	1.72 (3)			
„		5	6	: 3	: 24.

Das Produkt ist demnach eine isomorphe Mischung von

$$4(5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 + 24H_2O) + 3(5K_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 + 24H_2O)$$

für		Berechnet	Gefunden a.	Gefunden b.
$20Na_2O$	(1240)	6.45	6.61	—
$15K_2O$	(1410)	7.35	7.37	—
$42WO_3$	(9744)	50.59	50.56	—
$21V_2O_5$	(3830.4)	19.90	19.83	19.81
$168H_2O$	(3024)	15.71	15.70	15.74
	19248.4	100.00	100.07	

Das Resultat der Umsetzung war also das erwartete.

Wie abhängig die Natur des Reaktionsproduktes von derjenigen der Basis ist, bringt am besten die

C. Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf normales Ammoniumvanadat

zum Ausdrucke:

Läfst man auf 1 Mol. Ammoniumparawolframat 14 Mol. Ammoniumvanadat bei Gegenwart von Wasser einwirken, so gehen die beiden sehr schwer löslichen Verbindungen sehr bald unter intensiver Rotfärbung in Lösung. Hierbei entweicht jedoch — gleichgültig, ob die Operation auf dem Wasserbade vorgenommen oder durch Einleiten von Dampf unterstützt wird — Ammoniak, und es war schon aus diesem Umstande zu ersehen, dafs das Endresultat des Versuches wieder ein anderes sein mufste, als bei den entsprechenden Natronsalzen. Das Entweichen von Ammoniak erklärt sich, falls man an der eingangs gegebenen Erklärung der Umsetzung festhält, folgendermafsen:

Ein normales Ammoniumwolframat ist nicht bekannt: Vielmehr bildet sich, wenn man Wolframsäure in überschüssigem Ammoniak löst, stets unter Entweichen von diesem das Parasalz

$$5(NH_4)_2O,\ 12WO_3.$$

Dies beweist, dafs auch das Diwolframat $6(NH_4)_2O,\ 12WO_3$ nicht beständig sein kann.

Andererseits verliert auch normales Ammoniumvanadat beim Kochen Ammoniak und geht in saurere Verbindungen über. Bildet sich nun bei der Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf neutrales Vanadat ein weniger saures wolframsaures Ammon, so wird dieses unter Abgabe von Ammoniak sich in das angewendete Parawolframat zurückverwandeln, und das normale Ammoniumvanadat wird in Trivanadat übergeführt werden.

Es müfste also nach der Gleichung:

$$5(NH_4)_2O,\ 12WO_3 + 3[(NH_4)_2O,\ V_2O_5] = 6(NH_4)_2O,\ 12WO_3 + 2(NH_4)_2O,\ 3V_2O_5 = 5(NH_4)_2O,\ 12WO_3 + (NH_4)_2O,\ 3V_2O_5 + 4NH_3 + 2H_2O$$

durch Vereinigung der beiden Salze parawolframtrivanadinsaures Ammon und — da ja 14 Mol. Ammoniumvanadat in Anwendung gekommen sind — ein Teil desselben unverändert auskrystallisieren.

Die Ergebnisse des Versuches bestätigen vollständig diese aus rein theoretischen Erwägungen abgeleiteten Resultate.

Beim Eindampfen der roten Lösung scheidet sich zunächst ein weifses Produkt aus, welches nichts anderes sein konnte als normales Ammoniumvanadat:

0.8584 g hinterliefsen beim Glühen 0.6600 g = 77.19% V_2O_5
0.1058 g ergaben bei Destillation mit HCl 0.08149 g = 77.05% V_2O_5,

während sich für normales Ammoniumvanadat berechnet: 77.82% V_2O_5.

Die Mutterlauge mufste sehr stark konzentriert werden, bis Krystallisation erfolgte. Es schieden sich aus derselben orangerote rhomboëdrische Krystalle aus, deren Analyse ergab:[1]

0.8773 g verloren beim Glühen 0.0448 g = 13.85% $(NH_4)_2O + H_2O$
0.7264 g ergaben Pt. 0.2220 g = 8.15% $(NH_4)_2O$
0.5813 g „ Pt. 0.1753 g = 8.01% $(NH_4)_2O$
1.0019 g „ nach Trennung von V_2O_5 0.7218 g = 72.03% WO_3
aus der Differenz: 14.12% V_2O_5.

Es verhält sich demnach:

$(NH_4)_2O$: WO_3 : V_2O_5 : H_2O
wie 0.155 : 0.31 : 0.0774 : 0.32
„ 2 : 4 : 1 : 4

für		berechnet	gefunden a	gefunden b
$2(NH_4)O$	(104)	8.08	8.15	8.01
$4WO_3$	(928)	72.14	72.03	—
V_2O_5	(182.4)	14.18	14.12	—
$4H_2O$	(72)	5.60	5.70	5.84
	1286.4	100.00	100.00.	

Wie erwartet, hatte sich in diesem Falle — die Formel ist, wie früher (S. 8) angegeben, zu verdreifachen — das parawolframtrivanadinsaure Ammon gebildet, das Rosenheim und ebenso Friedheim durch Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammoniumparawolframat erhalten hatten.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde derselbe bei möglichst niederer Temperatur durchgeführt; hierbei gelang es, da ja selbstverständlich die Verflüchtigung des Ammoniaks geringer sein mufste, nach Ausscheidung des normalen Ammoniumvanadats ein saures Ammoniumvanadat zu erhalten und zwar das $^5/_2$fach saure Vanadat, welches in der That hierbei entstehen konnte.

Analyse des sauren Vanadats:

0.2112 g verloren beim Glühen 0.0481 g = 22.77% $(NH_4)_2O + H_2O$
„ hinterliefsen „ „ 0.1631 g = 77.23% V_2O_5
0.2532 g ergaben Pt 0.0851 g = 8.96% $(NH_4)_2O$.

[1] Ammoniak wurde in ähnlicher Weise durch Destillation mit Natronlauge Auffangen des Destillats in Salzsäure, Fällung als Ammoniumplatinchlorid und Wägen als Platin bestimmt.

Es verhält sich also:

	$(NH_4)_2O$	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	1.72	:	4.23	:	7.7
„	1	:	2.46	:	7.47
„	2	:	5	:	9

Hieraus ergiebt sich die Formel des $^5/_2$fach sauren Ammoniumvanadats:

$$2(NH_4)_2O,\ 5V_2O_5 + 9H_2O$$

für		berechnet	gefunden
$2(NH_4)_2O$	(104)	8.83	8.96
$5V_2O_5$	(912)	77.42	77.23
$9H_2O$	(162)	13.75	13.81
	1178	100.00	100.00.

In weiteren Ausschüssen wurde wieder das Parawolframtrivanadat erhalten, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht:

0.5357 g	verloren beim Glühen	0.0738 g = 13.77%	$(NH_4)_2O + H_2O$
0.5872 g	„ „ „	0.0804 g = 13.69%	$(NH_4)_2O + H_2O$
0.4019 g	ergaben bei Destillation mit HCl	0.0573 g = 14.27%	V_2O_5
0.6464 g	„ „ „ „ „	0.0921 g = 14.25%	„
0.5085 g	„	Pt 0.1623 g = 8.51%	$(NH_4)_2O$
0.4492 g		„ 0.1369 g = 8.24%	„

Es verhält sich also

	$(NH_4)_2O$	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O	wie
% im Mittel:	8.37	:	72.00	:	14.26	:	5.30	
Molekularverhältnis:	0.16	:	0.31	:	0.078	:	0.294	
wie	2	:	4	:	1	:	4	

für		berechnet	gefunden a	gefunden b
$2(NH_4)_2O$	(104)	8.08	8.51	8.24
$4WO_3$	(928)	72.14	71.98	72.04
V_2O_5	(182.4)	14.18	14.25	14.27
$4H_2O$	(72)	5.60	5.26	5.45
	1286.4	100.00	100.00	100.00.

Die Formel, die hier berechnet ist, verdreifacht:

$$6\,(NH_4)_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5 + 12H_2O = [5(NH_4)_2O,\ 12WO_3] + [(NH_4)_2O,\ 3V_2O_5] + 12aq$$

ergiebt das bekannte **Parawolframtrivanadat.**

Wie erwartet entstehen also bei der Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf Ammoniumvanadat andere Produkte, als bei der Einwirkung der entsprechenden Kali- und Natronsalze auf einander. Denn im letzteren Falle entstanden neben Diwolframat das Diwolframsesquivanadat, während bei dem Versuche mit Kaliverbindungen nur durch Umsetzung mit Chlornatrium die Existenz des analog

gebildeten Kalisalzes in der Lösung nachgewiesen werden konnte, indem sich dadurch isomorphe Mischungen der Kali- und Natronsalze ausschieden.

Man kann aber auch noch, wie bereits FRIEDHEIM[1] erwähnte, auf anderem, von dem bisher erörterten, abweichenden Wege zu diesen gelangen. Die

II. a. Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Natriumwolframat

verläuft nämlich nach den von ihm gemachten Angaben derartig, dafs eine intensiv rot gefärbte Lösung entsteht, aus welcher sich zunächst in schönen Krystallen $1^1/_2$fach vanadinsaures Natron ausscheidet, worauf aus der mehr gelb gefärbten Mutterlauge ein Doppelsalz:

$$2Na_2O,\ 3WO_3,\ 2V_2O_5 + 20aq = (Na_2O,\ 3WO_3) + (Na_2O,\ 2V_2O_5) + 20aq$$

auskrystallisiert. Diese Verbindung krystallisierte nur aus der äufserst konzentrierten Lösung, und als von FRIEDHEIM versucht wurde, durch Umsetzen derselben mit Chlorkalium zu besser krystallisierenden Kaliverbindungen zu gelangen, ergab sich, „dafs dieselben nicht existenzfähig sind, dafs vielmehr hierbei zunächst Kaliumdivanadat, dann prachtvoll rot krystallisierte isomorphe Mischungen der Salze $5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5$ und $5K_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5$ entstanden."

Da, wie im vorstehenden nachgewiesen, verschiedene derartige isomorphe Mischungen auf ganz anderem Wege erhalten wurden, erschien es nicht ohne Interesse, diese Versuche zu wiederholen.

Demgemäfs wurde normales Natriumwolframat, welches durch die früher beschriebenen Prozesse molybdänfrei hergestellt worden war, mit Vanadinsäure, die durch Rösten von Ammoniumvanadat erhalten worden war, abgesättigt.

Aus der tiefroten Lauge krystallisierte, genau wie es von FRIEDHEIM angegeben wurde, $1^1/_2$fach saures Natriumvanadat aus. Das ausgeschiedene Produkt konnte durch Umsetzen mit Chlorkalium in die entsprechende, rotgelbe Nadeln bildende Kaliverbindung übergeführt werden. Dieselbe gab bei der Analyse folgende Werte:

0.2182 g ergaben bei Destillation mit HCl	0.1302 g =	59.67 % V_2O_5
0.3685 g verloren beim Glühen	0.0731 g =	19.85 % H_2O
aus der Differenz:		20.48 % K_2O.

[1] l. c. 1523.

Es verhält sich also:

	K_2O	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	0.218	:	0.327	:	1.1
„	1	:	1.5	:	5
„	2	:	3	:	10

für		Berechnet:	Gefunden:
$2K_2O$	(188)	20.54	20.48
$3V_2O_5$	(547.2)	59.80	59.67
$10H_2O$	(180)	19.66	19.85
	915.2	100.00	100.00.

Das Umsetzungsprodukt des Natriumsesquivanadats mit Chlorkalium ist also $^3/_2$fach saures Kaliumvanadat

$$2K_2O,\ 3V_2O_5 + 10H_2O.$$

Die Umsetzung der Mutterlauge mit Kaliumchlorid ergab zunächst noch etwas Kaliumsesquivanadat und sodann die isomorphe Mischung des Natrium-Kaliumdiwolframsesquivanadats.

Analyse:

0.9162 g	verloren beim Glühen	0.1204 g	= 13.13% H_2O
0.9876 g	ergaben nach Trennung von V_2O_5	0.5069 g	= 51.33% WO_3
0.9876 g	„ „ „ „ WO_3	0.2002 g	= 20.27% V_2O_5
1.3428 g	„ $K_2SO_4 + Na_2SO_4$	0.3976 g	
1.3428 g	„ 0.3224 g Pt = K_2SO_4	0.2777 g	= 11.57% K_2O
1.3428 g	„ Na_2SO_4	0.1199 g	= 3.90% Na_2O.

Demnach verhält sich:

	Na_2O	:	K_2O	:	WO_3	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	0.063	:	0.123	:	0.221	:	0.111	:	0.73
	(1)	0.186	(2)						
„	1.7			:	2	:	1	:	6.6
„	5			:	6	:	3	:	20.

Das Produkt ist somit eine isomorphe Mischung von 1 Mol. des Natronsalzes mit 2 Mol. des Kalisalzes:

$$(5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 + 20H_2O) + 2(5K_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 + 20H_2O)$$

für		berechnet	gefunden
$5Na_2O$	(310)	3.80	3.90
$10K_2O$	(940)	11.54	11.57
$18WO_3$	(4176)	51.26	51.33
$9V_2O_5$	(1641.6)	20.15	20.27
$60H_2O$	(1080)	13.25	13.13
	8147.6	100.00	100.20.

Es war also auch hier eine, in diesem Falle allerdings anders zusammengesetzte, isomorphe Mischung entstanden. Vergleicht man

wieder deren Zusammensetzung mit dem von Friedheim aus der Mutterlauge isolierten Doppelsalze

$$(Na_2O,\ 3WO_3) + (Na_2O,\ 2V_2O_5) + 20\ aq,$$

so sieht man auch hier, wie die Natur der Basis diejenige des Endproduktes beeinflufst. Nicht minder ergiebt sich dies bei der

Umsetzung der durch Kochen von Natriumwolframat mit Vanadinsäure erhaltenen Lösung mit Chlorammonium.

Auch hier entsteht sofort eine gelbe Fällung, die aus $2^1/_2$fach saurem Ammoniumvanadat besteht.

Die Analyse hiervon ergab:

0.4307 g ergaben	Pt.	0.1425 g =	8.82 % $(NH_4)_2O$
0.5342 g verloren beim Glühen		0.1259 g =	23.57 % $(NH_4)_2O + H_2O$
0.5342 g hinterliefsen	„	0.4083 g =	76.43 % V_2O_5.

Es verhält sich demnach:

$$(NH_4)_2O : V_2O_5 : H_2O$$

wie	1.7	:	4.19 : 8.2
„	1	:	2.46 : 4.82
„	2	:	5 : 9

für		berechnet	gefunden
$2(NH_4)_2O$	(104)	8.69	8.82
$5V_2O_5$	(912)	76.25	76.43
$9H_2O$	(162)	15.05	14.75
	1178	99.99	100.00.

Die von diesem sauren Vanadat

$$2(NH_4)_2O,\ 5V_2O_5 + 9H_2O$$

abfiltrierte hellgelbe Lösung war jedoch nicht zur Krystallisation zu bringen, jedenfalls weil, wie oben gezeigt wurde, die der angewendeten Natronverbindung entsprechende Ammonverbindung nicht existenzfähig ist. Die verbleibende Mutterlauge giebt schliefslich mit Silbernitrat eine Fällung von Chlorsilber und eine gelbe Lösung, aus welcher sich nach langem Stehen die charakteristischen, roten Krystalle des parawolframtrivanadinsauren Silbers ausscheiden: ein Beweis dafür, dafs auch hier sich in derselben parawolframtrivanadinsaures Ammon gebildet hatte.

Endlich entsteht auch durch direkte

b. Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Kali-Natronwolframat,

welches durch Zusammenkrystallisieren äquimolekularer Mengen der beiden normalen Wolframate in gut ausgebildeten Krystallen von der Zusammensetzung

K_2O, $2Na_2O$, $3WO_3 + 14H_2O$[1]

erhalten wurde, das Kali-Natrondiwolframsesquivanadat. Es wurden nur rhomboëdrische Krystalle und wiederum keine Nadeln erhalten.

Die Analyse ergab:

0.5035 g verloren beim Glühen	0.0794 g	= 15.77 %	H_2O
0.4086 g „ „ „	0.0649 g	= 15.88 %	„
0.3912 g ergaben bei Destillation mit HCl	0.07614 g	= 19.46 %	V_2O_5
0.4525 g „ „ „ „ „	0.08773 g	= 19.41 %	„

	H_2O,	V_2O_5
Im Mittel gefunden:	15.82	19.44
für das Salz:	berechnet	
$5(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5)$ / $(5K_2O, 6WO_3, 3V_2O_5)$	15.75	19.96
$4(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5)$ / $3(5K_2O, 6WO_3, 3V_2O_5)$	15.71	19.90.

Hier scheidet sich jedoch nicht vorher $1\frac{1}{2}$fach saures Vanadat aus, ein weiterer Beweis dafür, wie die Natur der Basis den Verlauf der Reaktion zwischen Vanadinsäure und Wolframaten oder zwischen normalen Vanadaten und sauren Wolframaten zu beeinflussen im stande ist, was zu zeigen mit der Zweck der vorliegenden Arbeit war.

Fafst man die erhaltenen Resultate kurz zusammen, so ergiebt sich, dafs beim Umsetzen von Natriumparawolframat und Natriumvanadat das Diwolframsesquivanadat neben der hauptsächlich aus Diwolframat bestehenden weifsen Verbindung sich bildet. Beim Umsetzen der entsprechenden Kaliverbindungen erhält man überhaupt keine krystallisierten Produkte, und bei den Ammoniumverbindungen bildet sich unter Entweichen von Ammoniak parawolframtrivanadinsaures Ammon.

Setzt man die Natronverbindung mit Kaliumchlorid oder die bei der Einwirkung der Kalisalze aufeinander entstehende nicht krystallisierende Lösung mit Natriumchlorid um, so erhält man isomorphe Mischungen von diwolframsesquivanadinsaurem Kalinatron, und diese entstehen auch, wenn die bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Kalinatronwolframat erhaltene gelbe Lösung krystallisiert, oder wenn das Produkt der Einwirkung von Vanadinsäure auf Natriumwolframat mit Chlorkalium umgesetzt wird.

Bei Einwirkung von Calciumchlorid auf das Natriumdiwolframsesquivanadat entsteht ein Doppelsalz von $1\frac{1}{2}$fach wolframsaurem

[1] Ullik, *Wien. Acad. Ber.* 56,2. 150.

Kalk mit $1^1/_2$fach vanadinsaurem Kalk, bei Einwirkung von Baryumchlorid und Silbernitrat zunächst Niederschläge, die Gemenge der normalen Wolframate und Vanadate darstellen, während aus der Lösung die Parawolframtrivanadate auskrystallisieren. Durch die letzterwähnte Thatsache ergiebt sich ein bequemer Weg zu den Parawolframtrivanadaten der Metalle zu gelangen:

Man hat nur nötig, parawolframsaures Natron mit normalem Vanadat zu kochen, die gelbe Lösung mit einem löslichen Salze des betreffenden Metalls umzusetzen, den Niederschlag abzufiltrieren und die Lösung zur Krystallisation zu bringen.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs durch diese Operation, die in Fortsetzung der Untersuchung auch auf andere Metallsalze ausgedehnt werden wird, die dem parawolframtrivanadinsauren Natron genau entsprechenden Metallsalze erhalten wurden, während Rothenbach[1] durch Umsetzung des vorher isolierten reinen Parawolframtrivanadats zu Verbindungen gelangte, deren Zusammensetzung von der des Ausgangsproduktes erheblich abweicht.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1891 bis Ostern 1893 im „wissenschaftlich-chemischen Institut, Berlin N“ ausgeführt,

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocenten Dr. Carl Friedheim für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Hülfe und Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank abzustatten.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 3050.

THESEN.

1. Die Zerlegbarkeit von Kobalt und Nickel ist nicht erwiesen.
2. Der bisherige Valenzbegriff reicht zur Erklärung der Natur zahlreicher anorganischer Verbindungen nicht aus.
3. Die Einführung eines allgemeinen Staatsexamens für Chemiker ist sehr erwünscht.

VITA.

Natus sum ego Ernestus Löwy, Vindobonensis, a. h. s. LXX die octavo mensis Aprilis patre Aloysio, matre Ernestina e gente Spitzer, quos vivos magnopere laetor.

Fidei addictus sum mosaicae.

Primis litterarum elementis imbutus per novem annos Vindobonae gymnasium frequentavi. Maturitatis testimonio praeditus anno h. s. LXXXVIII numero civium almae matris Rudolphinae Vindobonensis, deinde autumno anni h. s. XC universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum et studiis me dedi rerum naturalium praecipue chemicarum.

Scholis et exercitationibus interfui virorum clarissimorum:

Vindobonae: v. Lang, Lieben, Moser, v. Sommaruga, Tschermak,

Berolini: Dilthey, Friedheim, Gabriel, v. Hofmann (†), Kundt, Landolt, Rammelsberg, Vogel.

Quibus viris omnibus optime de me meritis, imprimis Carolo Friedheim gratias ago, semperque agam quam maximas.